

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



Caracterização mineralógica e geoquímica das ocorrências de cobre de Santiago do Cacém

Eduardo Jorge Alves Soares

Mestrado em Geologia Económica
Especialização em Prospeção Mineral

Relatório de Estágio orientado por:
Jorge Manuel Verdilhão Figueiras

2020

AGRADECIMENTOS

Chegou o derradeiro momento de olharmos para estes 2 anos de caminho, que culminou, de certa forma, num dos primeiros filhos. Ficou tanto por dizer e por fazer que devo, em primeira instância, um sincero pedido de desculpas a quem falhei em algum momento. Foi um caminho tortuoso, mas tive a sorte de ser acompanhado nos bons e maus momentos por diferentes pessoas e às quais quero prestar um agradecimento público.

Ao meu orientador, Professor Jorge Figueiras, pelo apoio (também ele psicológico!!) e discussões que duraram horas. Obrigado por me ensinar a pensar um pouco mais além sobre diversos assuntos, pelas críticas e pela constante disponibilidade. Peço desculpa se fui um orientando chato. O meu muito obrigado por tudo!!

Ao Professor António Mateus, pela preocupação científica e pessoal (“Anime-se, homem!! Sempre com esse ar acabrunhado”) constantes, ao longo destes anos. Obrigado pelos conselhos e discussões que em muito me fizeram crescer enquanto geólogo. O meu sincero agradecimento e prometo continuar a ajudar no melhor que posso – a ser o Pai Natal dos livros e artigos científicos!!

Aos outros docentes do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa que me ajudaram directa ou indirectamente com algumas questões que se levantaram no decorrer do presente estágio: Ao Professor Mário Gonçalves, por todo o apoio e discussão sobre as técnicas multifractais; à Professora Ana Azêredo, pela discussão, troca de bibliografia e esclarecimento de dúvidas sobre paleosolos carbonatados; Ao Professor Miguel Gaspar, pelo interesse em discutir a dinâmica do cobre e ter “descoberto” as amostras de Santiago do Cacém no IST (há que agradecer por todos os cigarros dados e pelas festas no Moledo, também!!); ao Professor Nuno Pimentel, pelas discussões e trocas de bibliografia da região de Santiago do Cacém e, por último, à Professora Isabel Ribeiro da Costa, pela preocupação.

Ao Doutor Pedro Rodrigues, por toda a ajuda na obtenção, análise e processamento dos dados de química mineral. À Doutora Cynthia Mourão pela disponibilidade e produção das lâminas delgadas polidas.

Ao Cazé, por me ter introduzido aos afloramentos de Santiago do Cacém e pelas discussões que fomos tendo ao longo dos meses. Ainda mais virão, com certeza.

Ao Ricardo Pereira, pelas discussões produtivas e partilha de conhecimento sobre a bacia do Alentejo.

Ao Professor Manuel Francisco Pereira do IST, pela disponibilidade e cedência de amostras que em muito ajudaram neste estágio.

Ao CEGMA, nomeadamente ao João Matos por ter facultado o acesso à cartografia 1:5000 e aos dados de geoquímica de solos do Serviço de Fomento Mineiro. Muito obrigado, por todo o apoio.

Ao Agrupamento 722 do CNE de Santiago do Cacém, nomeadamente, ao Chefe João Paulo e Chefe Vítor por me terem acolhido e terem cedido a sede do agrupamento, comida e outros bens, para poder realizar o trabalho de campo do presente estágio.

À Filipa Luz, minha segunda mãe: Minha querida Pi, sem ti muitas das coisas não teriam sido possíveis... Desde casa, a comida, a roupa lavada. Não há agradecimento neste mundo possível pelos pequenos (grandes!!) gestos que fizeste por mim ao longo destes anos. Obrigado pela tua amizade, pelo teu carinho e constante preocupação. Obrigado por ralhares comigo, quando devias de o fazer (quando

não devias era eu que ralhava contigo!!). Que venham mais décadas da nossa amizade e, quem sabe, partilhar um novo país...

Ao André Cravinho Santos, um dos meus maiores pilares... nem sei como te agradecer todos estes anos! És o pai das minhas gémeas que estão há 27 anos por nascer, um dos meus melhores amigos e por quem tenho muita estima. Obrigado por todo o apoio científico e por aturares as minhas depressões.

Ao Asswind do Halogeno - Ao José Roseiro, possivelmente a pessoa que me acompanha há mais tempo nas lides geológicas. Obrigado pelo teu carinho, preocupação e vontade de discutir geologia e a beber vinho até de madrugada a discutir Santiago do Cacém (gosto muito de ti!!) Ao Ivo Martins, meu Gordini, obrigado pelas tuas palhaçadas que animavam tudo e todos (é mentira... sabes que não tens piada alguma!!). Ao Filipe Ribeiro, meu companheiro do Mesozóico (e agora da FPI!), obrigado pela tua força, troca de ideias (#OMesozóicoéfixe) e desafios constantes. Ao Pedro Santos, obrigado pela tua preocupação, amizade e troca de vinhos (que venham mais, durante muitos anos).

Ao João Casação, por ter sido um segundo Pai e me ter dado casa, comida e roupa lavada. Obrigado pelas discussões sobre o Mesozóico (e não, não me converti ao lado negro da força!!). Obrigado pela amizade.

Ao Bruno Barros, meu velho rezingão que me acompanha desde Omã. Muito partilhámos e iremos partilhar. Obrigado por todo apoio ao longo dos últimos meses, companhia no LNEG e discussões petrográficas. És o meu velho favorito!

À Ana Jesus por ter sido um pilar importante na minha carreira enquanto geólogo e por ter aturado algumas das minhas neuras. Obrigado por toda ajuda nestes últimos anos.

À malta amiga com quem partilhei casa nestes últimos anos. Um agradecimento especial à Mariana Roque por ter aturado muitas neuras minhas!!

À Madalena, obrigado por me teres educado em muitos aspectos para a vida e teres tentado combater a minha inércia.

Aos GEECOS – Maria Dias, obrigado pela tua amizade e carinho constantes (a combater os problemas da psique um do outro!); Diogo Ribeiro, obrigado pela amizade e vontade de discutir geologia (prometo que vou visitar-te ao Canadá!). Aos restantes colegas do mestrado Samuel; João Franca; Rita Pereira; Gabriela; Barata; Tasga, Inês Martins; Rui Santos; Jardas; Linda Inês; João Bernardo; Nuno Grácio, obrigado pela boa disposição e pelos momentos partilhados nas saídas de campo e nos gabinetes.

Aos KWANTTA, meus companheiros de estrada e irmãos, obrigado por todos os anos de partilha, de animação e choro colectivo. Em especial ao Marco Pereira, obrigado por teres sido um pilar fundamental no meu crescimento. Que eu esteja sempre presente para ajudar as tuas mais novas, como tu me ajudaste.

À Sofia (a chefe), que nestes últimos tempos tem sido uma ajuda indirecta neste processo. Obrigado por tomares conta de mim e te preocupares. Gosto mucho mucho de ti!!

E os últimos são sempre os primeiros - À minha família, principalmente aos meus pais, Olímpia Soares e Paulo Soares, por todo apoio que me deram ao longo da vida e que sem eles não estaria aqui a escrever isto. Obrigado por me terem transmitido bons valores e que tento aplicar em tudo o que faço; por me terem ensinado o que é o Amor a algo. Tenho todo o orgulho do mundo em vocês e é a vocês que devo o maior pedido de desculpas. Aos meus avós que me deram este mundo e o outro, obrigado pela partilha de histórias, de valores, de carinho e de amor – embora não o saibam, isto também é vosso!!

RESUMO

A sub-bacia de Santiago do Cacém, representa uma bacia de pequenas dimensões instalada numa fossa tectónica que se dispõe ao longo de 20 km na direcção N-S e corresponde à parte *onshore* da bacia do Alentejo. Esta bacia integra um conjunto de bacias Meso-Cenozóicas peri-Atlânticas, cujo desenvolvimento é resultante da fragmentação polifásica da Pangeia, com a deposição inicial de sequências siliciclásticas, evaporíticas e carbonatadas do Grupo de Silves, à qual se segue um evento magmático pertencente à CAMP. As ocorrências de cobre de Santiago do Cacém encontram-se distribuídas em três litofácies distintas do Grupo de Silves, nomeadamente, (i) o termo mais basal siliciclástico, areno-conglomerático, dos Arenitos de Silves; (ii) um termo intermédio, que compreende um paleosolo carbonatado parcialmente dolomitizado que se desenvolve a topo dos Arenitos de Silves; e (iii) a fácies cinzenta do membro “Dolomias em plaquetas”.

O reconhecimento de domínios de impregnação e fracturação inter a transgranular e a evidente progressão de reacções de dissolução/reprecipitação, assim como outras evidências texturais permitem reconhecer o carácter epigenético destas ocorrências cupríferas. Foram então definidos dois estádios de evolução de sedimentação (E1) e mineralização (E2), estando o correspondente à mineralização dividido em três sub-estádios: Pré-mineralização (E2a), Mineralização (E2b) e Retrabalhamento supergénico (E2c). O sub-estádio de Pré-mineralização apenas foi definido na fácies siliciclástica e desenvolve-se sob a forma de preenchimentos de pirite em espaços intergranulares, correlativos dos halos de redução que se observam em domínios adjacentes, associado à circulação *per descensum* de fluidos de natureza ácida e redutora responsável pela argilização dos feldspatos potássicos, por descarbonatação e por desenrubescimento das rochas arenosas-conglomeráticas. A instabilização dos agentes de complexação que transportavam os metais decorre de contrastes redox entre o fluido hidrotermal e a pirite pré-mineralização, como se observa na fácies siliciclástica, ou incremento do pH e gradientes químicos locais de fH_2S por interacção com carbonatos conforme registado nas fácies carbonatadas. Mineralogicamente o sub-estádio da mineralização é constituída por calcopirite, bornite, djurleíte, digenite, Cu-Co-Ni-S, esfalerite, galena, marcassite e barite, cujo retrabalhamento supergénico por intervenção de fluidos com elevada fO_2 enriquecidos em carbonato, terá provocado a instabilização das fases sulfuretadas, sendo responsável pela precipitação de spionkopite, Cu_4S_3 , yarrowite, covelite, anidrite, monazite, goethite e malaquite (+ azurite). Os dados de química mineral referentes à mesma fase mineral em diferentes litologias sugerem enriquecimento residual de metais mais solúveis (e.g. Fe, Zn, Co, Pb) nos fluidos mineralizantes para as sequências estratigraficamente superiores. Tendo em conta as evidências texturais, mineralógicas e a evolução do sistema mineralizante, as mineralizações cupríferas de Santiago do Cacém exibem semelhanças com modelos metalogenéticos de mineralizações do tipo *Sediment hosted Stratiform Copper deposits* (SSC).

Palavras-chave: Mesozóico; Sub-bacia de Santiago do Cacém; Ocorrências de cobre; Cu_2S -CuS; depósitos SSC

ABSTRACT

The Santiago do Cacém basin is the on-shore equivalente of the Alentejo basin and it consists of a 20km wide, N-S basin. It is one of the Meso-Cenozoic peri-Atlantic basins, related to the polyphase breakup, and its stratigraphy is composed of a siliciclastic, evaporitic and carbonated formation, the Grupo de Silves, which is overlain by a volcanic unit, related to the Central Atlantic Magmatic Province. The Cu-rich mineral occurrences in Santiago do Cacém are hosted in three different lithofacies which are part of the Silves Group: (i) the lowermost portion, composed of sandstones and conglomerates of the Arenitos de Silves; (ii) a carbonate paleosol, partially dolomitized, which is present in the topmost part of the Arenitos de Silves and (iii) the grey facies of the “Dolomias em plaquetas”.

Textural criteria clearly indicate that these Cu-rich mineralizations are epigenetic. Two mineralizing stages are defined, the first (E1) is related to processes occurring during sedimentation, whereas the second (E2) relates to the mineralizing stage and it is divided into three different sub-stages: a pre-mineralization (E2a), mineralization (E2b) and supergene enrichment (E2c). The first sub-stage (E1) was only recognized in the siliciclastic facies, and it comprises pyrite growth in intergranular open spaces, but it is correlated with the reduction haloes described for the laterally adjacent siliciclastic rocks. These reduction haloes are related to the *per descensum* circulation of acid and reduced fluids which are also responsible for the breakdown and argilization of K-feldspars, alteration of primary carbonates and loss of the reddish color of the sandstones and/or conglomerates. The mineralizing metal-rich fluids are destabilized by strong redox contrasts, in the siliciclastic rocks, or the increase of pH and $f\text{H}_2\text{S}$ local chemical gradients by interaction of the hydrothermal fluids with the carbonate facies. Mineralogically, the first mineralizing stage comprises chalcopyrite, bornite, djurleite, digenite, sphalerite, galena, marcasite and baryte. During the supergene enrichment stage, high $f\text{O}_2$ and carbonate-rich fluids are responsible for the growth of spionkpite, Cu_4S_3 , yarrowite, covellite, anhydrite, monazite, goethite and malachite (+ azurite). When comparing the chemical composition of the same sulfides in the different lithologies, there is a residual increase and enrichment of more soluble metals as Fe, Zn, Co, Pb towards the mineralization hosted in stratigraphic higher strata.

Considering the textural and mineralogical evidence along with the proposed chemical evolution of the hydrothermal system responsible for the formation of the copper-rich occurrences in Santiago do Cacém, clear similarities exist between them and other Sediment-hosted Stratiform Copper deposits.

Kew-words: Mesozoic; Santiago do Cacém, Copper occurrences, Cu_2S - CuS ; SSC deposits

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS	XVIII
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO	2
II.1 – PREÂMBULO.....	2
II.1.1 - EVOLUÇÃO TECTONO-SEDIMENTAR	3
II.1.2 – INVERSÃO TECTÓNICA PÓS- <i>RIFT</i>	4
II.2 - MAGMATISMO MESO-CENOZÓICO	5
1º CICLO MAGMÁTICO (202 - 198 <i>M.a.</i>)	5
2º CICLO MAGMÁTICO (148 - 140 <i>M.a.</i>)	5
3º CICLO MAGMÁTICO (94 - 69 <i>M.a.</i>)	5
II.3 - SUB-BACIA DE SANTIAGO DO CACÉM.....	6
CAPÍTULO III - METODOLOGIAS	8
III.1 GEOQUÍMICA DE SOLOS	8
III.1.1 – DETERMINAÇÃO DO CARÁCTER MULTIFRACTAL	9
III.1.2 – MÉTODO CONCENTRAÇÃO-ÁREA	9
III.1.3 - MÉTODO DE SINGULARIDADES	10
III.2 - RECONHECIMENTO DE CAMPO E AMOSTRAGEM	10
III.4 – CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA	12
III.5 - QUÍMICA MINERAL	12
CAPÍTULO IV – RECONHECIMENTO DE CAMPO	13
IV.1 - RECONHECIMENTO LITOSTRATIGRÁFICO	13
IV.2 - DOMÍNIOS MINERALIZADOS.....	14
IV.2.1 - CARACTERÍSTICAS DE NATUREZA ESTRUTURAL	15
IV.2.2 - HALOS DE ALTERAÇÃO.....	16
CAPÍTULO V – CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA.....	22
V.1 – LITOLOGIAS HOSPEDEIRAS E MINERALIZAÇÃO.....	22
V.1.1 - FÁCIES SILICICLÁSTICAS	22
V.1.2 - FÁCIES CARBONATADAS	24
V.2 - HALOS DE ALTERAÇÃO	27
V.2.1 - FÁCIES SILICICLÁSTICAS	27

V.2.2 - FÁCIES CARBONATADAS	27
V.2.3 - FÁCIES VULCÂNICA	27
CAPÍTULO VI – QUÍMICA MINERAL	33
VI.1 – SULFURETOS	34
Pirite (FeS_2)	34
Marcassite (FeS_2)	34
Djurleite ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$)	35
Digenite (Cu_9S_5)	37
Spionkopite ($\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$)	38
Cu_4S_3	38
Yarrowite (Cu_9S_8).....	39
Covelite (CuS).....	39
Bornite (Cu_5FeS_4).....	40
Esfalerite (ZnS)	42
VI.2 – CARBONATOS.....	43
Malaquite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)	43
Calcite (CaCO_3).....	44
Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	45
VI.3 – ÓXIDOS.....	46
Goethite	46
VI.4 – SILICATOS	47
Grupo dos feldspatos	47
Grupo das micas potássicas dioctaédricas	48
Grupo das argilas.....	50
VI.5 – SULFATOS	50
Barite (BaSO_4).....	50
Anidrite (CaSO_4)	52
VI.6 – FOSFATOS.....	52
Monazite.....	52
CAPÍTULO VII - GEOQUÍMICA DE SOLOS.....	58
VII.1 - ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	58
VII.2 - MODELAÇÃO MULTIFRACTAL.....	59
VII.2.1 - COMPORTAMENTO MULTIFRACTAL	59
VII.2.2 - MÉTODO CONCENTRAÇÃO-ÁREA E MAPEAMENTO DE SINGULARIDADES	59
CAPÍTULO VIII – DISCUSSÃO	66

VIII.1–DISTRIBUIÇÃO REGIONAL E ESTRATIGRÁFICA DA MINERALIZAÇÃO/HALOS DE ALTERAÇÃO.....	66
VIII.2 - MINERALOGIA E EVOLUÇÃO PARAGENÉTICA.....	68
VIII.3 – CONSIDERAÇÕES DA EVOLUÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SISTEMA MINERALIZANTE	69
VIII.5 – PROPOSTA DE MODELO METALOGENÉTICO	76
CAPÍTULO IX – CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
IX.1 - CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
CAPÍTULO X – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
CAPÍTULO XI - ANEXOS	90
I - AMOSTRAGEM E LEVANTAMENTO FOTOGRÁFICO E FOTOMICROGRÁFICO	90
II - GEOQUÍMICA DE SOLOS	102
III - CONDIÇÕES ANALÍTICAS E ANÁLISES QUÍMICAS PONTUAIS.....	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II. 1 – Enquadramento geográfico e tectónico das bacias da Margem Oeste Ibérica. O ponto vermelho representa a localização da área em estudo (Adaptado de Pereira, 2013). FT – Falha do Tejo; FA – Falha da Arrábida; FG – Falha de Grândola; FS – Falha de Sines; FPS – Falha Pereira de Sousa; FMP – Falha da Messejana-Plassencia; BP – Bacia de Peniche; BL – Bacia Lusitânica; B Al – Bacia do Alentejo; BA – Bacia do Algarve.....	2
Figura II. 2 – Correlação litostratigráfica das principais unidades do Triássico superior ao Jurássico inferior das principais bacias peri-atlânticas (Adaptado de Pereira, 2013 e as referências nele contidas).	4
Figura II. 3 – Localização geográfica e tectónica dos três ciclos magmáticos meso-cenozóicos (Adaptado de Miranda (2009, 2010) e Mata et al. (2015)).	7
Figura II. 4 – Enquadramento geográfico e geológico da região de Santiago do Cacém à escala 1:200 000 (Adaptado de Oliveira, 1984). Coluna litostratigráfica adaptada de Pereira et al. (2016) e Pereira e Gama (2017) (não à escala). BA – Bacia do Alentejo. Arenitos de Silves - Conglomerado de base com intercalações de arenitos e pelitos de cor avermelhada com raros níveis conglomeráticos intraformacionais, de matriz tipicamente argilosa a siliciosa rica em óxidos de ferro, ocorrendo para o topo domínios desenrubescidos (unidade branca), à qual se sobrepõem o desenvolvimento de um paleosolo carbonatado (unidade laranja). Fm. de Dagorda – pelitos de cor castanha vermelha e cinzento esverdeada, com deposição pontual de níveis arenosos e de níveis carbonatados com argilas laminadas intercaladas com níveis evaporíticos (losango cinzento). “Dolomias em plaquetas” – intercalações centimétricas de dolomias, com uma fácies cinzenta rica em matéria orgânica na base, seguida de dolomias margosas e cristalinas. Complexo Vulcano-sedimentar – escoadas basálticas com intercalações de níveis tufíticos e dolomias.	8
Figura IV. 1 – A- Aspecto geral dos afloramentos dos Arenitos de Silves, com variação granulométrica de termos conglomeráticos a arenosos e, pontualmente, argilosos. B- Aspecto geral dos afloramentos do paleosolo carbonatado. C- Aspecto geral dos afloramentos da Formação de Dagorda, com variações de fácies pelíticas vermelhas e verdes a fácies carbonatadas margosas com laivos de argilas verdes. D- Aspecto da transição da Formação de Dagorda para as “Dolomias em plaquetas”, com registo da transição de uma fácies mais margosa amarela, pontualmente, cinzenta (foto G) para uma fácies rosa cristalina, micrítica a microspáritica (foto E). F- Aspecto geral dos afloramentos do Complexo Vulcano-Sedimentar, com forte meteorização, onde exibem, pontualmente, disjunção esferoidal e fracturas preenchidas por calcite.	18
Figura IV. 2 - A- Aspecto geral da fácies heterométrica areno-conglomerática siliciclástica mineralizada, com predominância de clastos de natureza quartzosa, quartzítica e grauvaquóide e raros metapelitos, com cimento de natureza carbonatada dolomítica. Documenta a precipitação de calcocite (s.l) a substituir pirite em domínios de fracturação inter a transgranular e impregnação dos espaços matriciais, com registo de oxidação e carbonatação com o desenvolvimento de óxidos/hidróxidos de Fe e malaquite. Esta última desenvolve franjas de impregnação estratiformes controladas pela permeabilidade primária e pelo cimento dolomítico anterior (Foto B). C- Afloramento de um dos domínios mineralizados na fácies siliciclástica (sector de Fateota), onde se desenvolvem halos de redução visíveis nos domínios mais conglomeráticos e adjacentes a falhas NNW-SSW com pendor para NE. D- Afloramento do paleosolo carbonatado na mesma localização da foto B da Figura IV.1 com registo de mineralização sob a forma de preenchimentos em fracturas de calcocite (s.l).. E – Aspecto particular da fácies mineralizada do paleosolo carbonatado referente à amostra ADM-11; F- Aspecto particular da fácies mineralizada do paleosolo carbonatado referente à amostra ADM-16; G – Aspecto particular das “dolomias em plaquetas”, expondo fracturas preenchidas por carbonatos brancos e malaquite(?); H – Aspecto da fácies	

margosa das “dolomias em plaquetas” com wispy seams e pontuais domínios de com maior componente em matéria orgânica ; I – Aspecto da fácies cinzenta correspondente à amostra STC-12, cuja descrição se encontra presente na figura XI.3 ;	19
Figura IV. 3 – Fotografia A e B – Afloramento na zona de Fateota apresentando falhas NNW-SSE de cinemática de inversa direita (A – com crescimento de carbonatos evidenciando essa cinemática) e cinemática normal (B) associadas aos domínios mineralizados; Fotografia C – Estiramento mineral polifásico de óxidos de Mn (mimetizado com os traços a preto) nas “dolomias em plaquetas” em falhas de variação N8W a N-S subverticais, não sendo possível discernir a cinemática horizontal. Esta zona de falha apresenta-se como canais de escoamento preferencial de fluidos, responsável pela carbonatação, silicificação, argilização e oxidação das sequências basálticas e das “dolomias em plaquetas”; Fotografia D – Aspecto particular da zona de falha da fotografia B apresentando alguma estruturação interna com o desenvolvimento de estruturas C-S (?) mais tardias (delimitadas a preto). Contudo, são visíveis algumas caneluras no plano de falha compatíveis com cinemática normal; Fotografia E – Desenvolvimento de um dispositivo estrutural associado a falhas N30°W, formando canais de escoamento preferencial de fluido. As descontinuidades encontram-se preenchidas por calcite; Fotografia F – Aspecto particular do dispositivo estrutural da foto E, com evidências de brechificação hidráulica delimitada a preto;	20
Figura IV. 4 – Fotografia A e B – Aspectos de redução da fácies siliciclástica areno-conglomerática em afloramento; Fotografia C – Esferóides de redução em fácies pelíticas da Formação de Dagorda ; Fotografia D – Aspectos de redução ao longo de fracturas e zonas de falha em fácies arenosas da base da Formação de Dagorda (não in situ); Fotografia E – Aspecto particular do membro das “dolomias em plaquetas” afectado por silicificação total e oxidação em fracturas; Fotografia F – Aspecto particular de oxidação em zonas de falha NNW-SSE a afectar as sequências basálticas do complexo vulcano-sedimentar em afloramento; Fotografia G – Aspecto particular de carbonatação e argilização das sequências basálticas do complexo vulcano-sedimentar em afloramento ; Fotografia H – Fácies do basalto do complexo vulcano-sedimentar em afloramento após corte, expondo o processo de carbonatação total da fácies e de argilização e silicificação em fracturas e amígdalas;	20
Figura IV. 5 – Adaptação do mapa geológica e de ocorrências realizado pelo Serviço de Fomento Mineiro da região de Santiago do Cacém à escala 1:5000. Aumento de escala feito apartir da adaptação do mapa geológico da região de Santiago do Cacém à escala 1:200 000 (Adaptado de Oliveira, 1984), cuja legenda se encontra na figura II.4.	21
Figura V. 1 – Quadro paragenético para as fácies siliciclásticas que inclui os estádios associados ao processo de deposição e diagénese (?) (E1) e a subdivisão do estágio de mineralização (E2), com definição de um sub-estádio de pré-mineralização..	23
Figura V. 2 – Quadro paragenético para o paleosolo carbonatado que inclui a primeira etapa de deposição diz respeito ao processo de quimiogénese (s.s) da vasa carbonatada, seguida do estágio de mineralização.	25
Figura V. 3 – Quadro paragenético para a fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas” que inclui as três etapas principais. A primeira etapa de deposição diz respeito ao processo de quimiogénese da vasa carbonatada dolomítica (Dol I) contemporânea do evento de piritização framboidal; a segunda etapa de deposição compreende o processo mineralizante principal com as fases minerais expostas em cima, associada a processos acoplados de dissolução/reprecipitação de Dol II; a terceira etapa de deposição compreende o processo de oxidação dos sulfuretos de Cu e sulfuretos de Fe, com registo de pseudomorfos de óxidos/hidróxidos de Fe após pirite e marcassite.....	28
Figura V. 4 Fotografia A – Descrição presente na figura IV.2 A, sendo esta amostra novamente apresentada para efeitos de conexão entre o reconhecimento de campo e a caracterização petrográfica. Fotomicrografia B (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) - Aspecto textural de	

deformação dúctil-frágil afectar um clasto de um meta-pelito, com brechificação dos clastos siliciosos contíguos, interpretado como estando associada à abertura de espaço, com o desenvolvimento de condutas preferenciais para a circulação de fluidos metalíferos com a precipitação de sulfuretos de Cu (s.l.) e posterior alteração para malaquite; Fotomicrografias C e D (10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida, nicóis paralelos) – Aspecto característico da precipitação de djurleite em domínios de fracturação intergranular e disseminação matricial a substituir pirite, com evidências de pseudomorfos de hematite após pirite. Imagem E – Imagem de electrões retrodifundidos e mapas composicionais a denotar os intercrescimentos de barite com a djurleite, anteriores à malaquitização; Fotomicrografia F e G (10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida, nicóis paralelos)- Aspectos mineralógicos e texturais associados à transformação por substituição, por intermédio de oxidação das fases minerais do sistema Cu_2S - CuS , culminando na substituição total por covelite (fotomicrografia G) anterior ao processo de malaquitização; Imagem H – Imagem de electrões retrodifundidos a denotar o carácter de fracturação do processo de carbonatação mais tardio, responsável pela precipitação de malaquite + calcite. 29

Figura V. 5 Fotomicrografias A, B e C (10x ocular, 40x objectiva; luz transmitida, nicóis cruzados) – Aspecto geral da fracção clástica siliciosa da fácies siliciclástica mineralizada, com predomínio de quartzo, quartzito e grauvaque (suportada pelos clastos), com registo de texturas de deformação herdadas dos terrenos tectono-metamórficos de onde provêm. Imagem D – Imagem de electrões retrodifundidos da mineralogia secundária acessória de zircão e monazite na matriz da fácies siliciclástica. Imagens E e F – Imagens de electrões retrodifundidos destacando a componente matricial argilosa (caulinite) resultante da alteração dos feldspatos potássicos. Imagem G – Imagem de electrões retrodifundidos do cimento carbonatado primário dolomítico da fácies siliciclástica, parcialmente desdolomitizado (?), com posterior precipitação de óxidos/hidróxidos de Fe oxidação e carbonatos secundários calcíticos como cimento secundário. Fotomicrografia H (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis cruzados) – Clorite vermicular com tintas anómalas azúis, compreendendo parte da matriz argilosa da fácies siliciclástica. 29

Figura V. 6 – Fotomicrografia A (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis cruzados) – Aspecto textural da fácies do paleosolo carbonatado com uma componente siliciclástica quartzosa e quartzítica; Fotomicrografia B (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis cruzados)- Aspecto da matriz micrítica do paleosolo carbonatado (hard pan?) a denotar o desenvolvimento de fenestreas laminares, denunciando exposição sub-aérea, posteriormente afectado por fracturação tardia igualmente preenchida por carbonato; Fotomicrografia C (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis cruzados) – Aspecto particular da dissolução e fracturação dos clastos siliciosos, por intermédio do processo de carbonatação conducente ao desenvolvimento do paleosolo carbonatado; Imagem D- Imagem de electrões retrodifundidos na matriz do paleosolo carbonatado, denotando um processo de dolomitização secundário parcial (responsável pela variação de tonalidades que se observa), bem como pela criação de porosidade secundária, posteriormente colmatada por caulinite; Fotomicrografia E (10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos)- Aspecto particular da matriz do paleosolo carbonatado apresentando um processo de dolomitização secundário total, adjacente a zonas de fracturação intensa (amostra ADM-9); Fotomicrografia F (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) – Processo de nodulação numa vasa micrítica, com fracturação circum-granular colmatada por sparite, denunciando a exposição sub-aérea e o desenvolvimento de um paleosolo carbonatado; Fotomicrografia G (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) – Aspecto particular da matriz do paleosolo carbonatado interpretado como o desenvolvimento de rizoconcreções; Fotomicrografia H (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) - Desenvolvimento de brechificação in situ devido à exposição sub-aérea e conectividade entre os fenestreas. 30

Figura V. 7 – Fotografia A – Descrição no anexo XI correspondente à amostra ADM-11; Fotomicrografia B (10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida, nicóis paralelos) e Fotomicrografia C (10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida, nicóis cruzados) – Aspecto geral das fracturas mineralizadas no

paleosolo carbonatado, preenchidas inicialmente por sulfuretos da série Cu_2S - CuS e, subsequentemente, precipitação de malaquite associada à alteração desses mesmo sulfuretos; Fotomicrografia D e E (10x ocular, 40x objectiva; reflectida, nicóis paralelos) – Pormenores dos processos de alteração das fases minerais da série Cu_2S - CuS , com relíquias de bornite após calcopirite. Apresenta igualmente evidências da alteração dos sulfuretos por oxidação responsável pela precipitação de GthII e carbonatação responsável pela precipitação de malaquite e Dol II; Fotomicrografia F, G, H, I e J – Diferentes aspectos texturais de substituição e na sequência de deposição ao longo das fractura, como preenchimento quasi total da fractura (F) ou pequenas relíquias com textura em ilha no seio da fractura; Imagem K e L – Imagem de electrões retrodifundidos dos cristais euédricos de barite I, cuja deposição está associada ao início do processo mineralizante, atendendo ao carácter euédrico e grosseiro que esta apresenta, sendo, possivelmente, contemporânea do evento de sulfidização. O preenchimento subsequente das fracturas de Dol Fe II e Dol II encontra-se igualmente reportado em torno dos sulfuretos de Cu (imagem O); Imagem M – Imagem de electrões retrodifundido demonstrando os aspectos de alteração das fases sulfuretadas e a segunda geração de barite de dimensões reduzidas e anédrica; Fotomicrografia N - Aspecto particular do processo de malaquitização e goetitização a selar a fractura, resultantes alteração dos sulfuretos previamente formados; Imagem O – Imagem de electrões retrodifundidos da anidrite e monazite, cuja precipitação ocorre após alteração dos sulfuretos; Imagem P – Imagem de electrões retrodifundidos das diferentes gerações de calcite e dolomite reconhecidas no paleosolo carbonatado;

..... 31
 Figura V. 8 – Fotomicrografia A – Pirites framboidais parcialmente recristalizadas a ocupar domínios intergranulares na vasa carbonatada; Fotomicrografia B – Pseudomorfos de óxidos/hidróxidos de Fe após pirite recristalizada subédrica; Fotomicrografia C – Crescimento em espaço aberto de cristais euédricos de marcassite, posteriormente fracturada com preenchimento de óxidos/hidróxidos de Fe; Fotomicrografia D – Agregado poliminerálico de digenite, covelite (?), fase mineral de Cu-Co-Ni-S esfalerite e galena; Imagem E – Imagem de electrões retrodifundidos do agregado poliminerálico exposto da fotomicrografia D ; Imagem F – Mapa composicional de S, Cu, Co e Ni da imagem E. ... 32
 Figura V. 9 – Fotomicrografia A (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) – Aspecto geral da fácies cinzenta das dolomias em plaquetas, colocando em evidência os wispy seams e os fenestreas resultantes de dissolução e reprecipitação ; Fotomicrografia B (10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) – Aspecto particular dos aspectos de dissolução e reprecipitação por exposição sub-aérea e associado ao processo mineralizante; 32

Figura VI. 1 – Distribuição das proporções atómicas Fe vs Cu e Fe vs Cu+Pb+Co em a.p.f.u. no total de pirites e marcassites analisadas, respectivamente. Pirite framboidal na fácies cinzenta das “dolomias em plaquetas” (Py DP - n=4); Pirite na fácies siliciclástica (Py FS – n=17); Marcassite fácies cinzenta das “dolomias em plaquetas” (Mrc – n=9). Abreviaturas segundo Withney e Evans (2010). 35
 Figura VI. 2 – Distribuição das proporções atómicas Cu vs $\sum M$ (total cationico – $\text{Cu}_{\text{total}} + \text{Fe} + \text{Zn} + \text{Ag}$) e $(\text{Fe} + \text{Zn})$ vs $\sum M$ em a.p.f.u. no eixo principal e no secundário, respectivamente, referentes às análises de djurleite na fácies siliciclástica (Djurl Fs – n= 24) e no paleosolo carbonatado (Djurl PC- n=8). ... 36
 Figura VI. 3 – Projecção do vector de substituição $[\text{Cu}]_{12} + [\text{Cu}] - 2 + \square_1$, documentando as permutas pela transformação do estado de oxidação do Cu nas djurleites analisadas. 36
 Figura VI. 4 - Distribuição das proporções atómicas Cu vs $\text{Fe} + \text{Zn}$ em a.p.f.u. referentes às análises de digenite na fácies siliciclástica (Dg FS – n= 37) e no paleosolo carbonatado (Dg PC- n=37). Abreviatura da digenite segundo Whitney e Evans (2010). 37
 Figura VI. 5 - Projecção do vector de substituição $[\text{Cu}]_{12} + [\text{Cu}] - 2 + \square_1$, documentando as permutas pela transformação do estado de oxidação do Cu nas digenites analisadas. 38
 Figura VI. 6 - Distribuição das proporções atómicas Cu vs Ag em a.p.f.u., referente às análises de covelite obtidas para o paleosolo carbonatado e para a fácies siliciclástica. 40

Figura VI. 7 - Distribuição das proporções atómicas Cu vs Ag em a.p.f.u. referentes às análises de bornite no paleosolo carbonatado na fácies siliciclástica (n=66).	41
Figura VI. 8 - Distribuição das proporções atómicas Cu vs $\sum M$ (total catiónico – Cu _{total} + Fe + Ag) e Fe vs $\sum M$ em a.p.f.u. no eixo principal e no secundário, respectivamente, referente às análises de bornite no paleosolo carbonatado	41
Figura VI. 9 - Projecção do vector de substituição $[Cu]_{12} + [Cu] - 2 + \square_1$, documentando as permutas pela transformação do estado de oxidação do Cu nas bornites analisadas.	42
Figura VI. 10 - Projecção do vector de substituição $[Fe] - 23 + [R]_{12} + [R]_{14} +$, documentando as permutas do Fe pelos iões divalentes e tetravalentes nas goetites analisadas. Abreviatura da goetite segundo Whitney e Evans (2010).	47
Figura VI. 11 - Diagrama triangular An% (Anortite) - Ab% (Albite) - Kfs% (felspató potássico) (adaptado de Deer et al., 2008); percentagens das fracções molares calculadas com base nas proporções catiónicas de Ca, Na e K.	48
Figura VI. 12 - Projecção dos conteúdos catiónicos expressos pela relação R_{3+} vs $Fe+Mg+Mn+Ti+(Si-3)$ em a.p.f.u. das micas dioctaédricas observadas no halo de alteração da fácies siliciclástica	49
Figura VI. 13 - Discriminação das micas dioctaédricas identificadas nos halos de argilização dos basaltos. Projecção binária do $Fe_{tot} + Mn + Ti - Al^{iv}$ vs $Mg * Li$ adaptado de Tischendorf et al. (2004, 2007).	49
Figura VI. 14 - Projecção $(Al)^{iv} + (R^+)^{xii}$ vs. $(Si)^{iv} + \square^{xii}$ documentando o efeito do vector de substituição pirofilitico das micas dioctaédricas identificadas no halo de redução da fácies siliciclástica e das micas do halo de argilização nos basaltos.	49
Figura VI. 15 - Projecção do vector composto de substituição $[Ba] - 62 + [Sr]_{12} + [Al]_{23} + [Ti]_{14} + \square_2$ referente às análises de barite (brt I) obtidas no paleosolocarbonatado.	51
Figura VI. 16 - Projecção P vs. ETR em (a.p.f.u.) para a totalidade de monazites analisadas.	52
Figura VI. 17 - Projecção da totalidade das análises obtidas do grupo dos sulfuretos, com excepção da esfalerite, no diagrama triangular Cu-Fe-S.	56
Figura VI. 18 - Projecção da totalidade das análises das gerações de calcites e dolomites no diagrama ternário $FeCO_3$ - $MgCO_3$ - $CaCO_3$	57
Figura VII. 1 - Projecção dos gráficos logarítmicos box-whisker referentes aos dados de Cu e Zn da geoquímica de solos, em ppm.	58
Figura VII. 2 - Gráfico log concentração vs log área referente aos dados de Cu da geoquímica de solos. As quebras de linearidade observadas permitem calcular os diferentes thresholds através da equação VII.1 e que se encontram sintetizados na tabela VII.2.	58
Figura VII. 3 - Projecção dos gráficos logarítmicos box-whisker referentes aos dados de Cu e Zn da geoquímica de solos, em ppm.	58
Figura VII. 4 - Gráfico log concentração vs log área referente aos dados de Cu da geoquímica de solos. As quebras de linearidade observadas permitem calcular os diferentes thresholds através da equação VII.1 e que se encontram sintetizados na tabela VII.2.	59
Figura VII. 5 - Gráfico log concentração vs log área referente aos dados de Zn da geoquímica de solos. As quebras de linearidade observadas permitem calcular os diferentes thresholds através da equação VII.1 e que se encontram sintetizados na tabela VII.2.	59
Figura VII. 6 - Gráfico log concentração vs log área referente aos dados de Cu da geoquímica de solos. As quebras de linearidade observadas permitem calcular os diferentes thresholds através da equação VII.1 e que se encontram sintetizados na tabela VII.2.	59
Figura VII. 7 - Gráfico log concentração vs log área referente aos dados de Zn da geoquímica de solos. As quebras de linearidade observadas permitem calcular os diferentes thresholds através da equação VII.1 e que se encontram sintetizados na tabela VII.2.	60

Figura VII. 8 - Gráfico log concentração vs log área referente aos dados de Zn da geoquímica de solos. As quebras de linearidade observadas permitem calcular os diferentes thresholds através da equação VII.1 e que se encontram sintetizados na tabela VII.2. 60

Figura VII. 9 – A - Mapa de distribuição dos valores de concentração de Cu resultante da modelação geoespacial em ArcGis utilizando o Inverso da Distância ; B- Mapa de distribuição dos valores de concentração de Zn resultante da modelação geoespacial em ArcGis utilizando o Inverso da Distância; C – Mapeamento de singularidades para os valores de concentração de Cu (escala dos índices de singularidade visível na figura VII.5); D – Mapeamento de singularidades para os valores de concentração de Zn (escala dos índices de singularidade visível na figura VII.5).Tabela VII. 3 – Valores dos thresholds regionais e locais de primeira e segunda ordem calculados através do método concentração-área para os valores de concentração de Cu e Zn, em ppm..... 60

Figura VII. 11 – A - Mapa de distribuição dos valores de concentração de Cu resultante da modelação geoespacial em ArcGis utilizando o Inverso da Distância ; B- Mapa de distribuição dos valores de concentração de Zn resultante da modelação geoespacial em ArcGis utilizando o Inverso da Distância; C – Mapeamento de singularidades para os valores de concentração de Cu (escala dos índices de singularidade visível na figura VII.5); D – Mapeamento de singularidades para os valores de concentração de Zn (escala dos índices de singularidade visível na figura VII.5)..... 63

Figura VII. 11 – A- Afloramento mineralizado da fácies siliciclástica dos Arenitos de Silves, correspondendo à amostra FAT-1 e a sua localização nos mapas de singularidades, compreendendo o domínio mais singular com o maior valor de concentração em Cu de 5000 ppm e nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; B- Amostra mineralizada da fácies conzenta das “Dolomias em plaquetas”, correspondendo à amostra STC-12 e a sua localização nos mapas de singularidades, compreendendo o domínio mais singular com o maior valor de concentração em Zn de 2500 ppm, bem como nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; C- Exemplo de afloramento dos domínios de argilização, carbonatação, silicificação e oxidação das dolomias e dos basaltos; D – Legenda na figura IV.2 E ; E – Exposição da sobreposição das sequências basálticas (afectadas por pedogénese) nas “Dolomias em plaquetas”; F – Domínios de brechificação hidráulica do membro “dolomias em plaquetas”;D..... 63

Figura VII. 12 – A- Afloramento mineralizado da fácies siliciclástica dos Arenitos de Silves, correspondendo à amostra FAT-1 e a sua localização nos mapas de singularidades, compreendendo o domínio mais singular com o maior valor de concentração em Cu de 5000 ppm e nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; B- Amostra mineralizada da fácies conzenta das “Dolomias em plaquetas”, correspondendo à amostra STC-12 e a sua localização nos mapas de singularidades, compreendendo o domínio mais singular com o maior valor de concentração em Zn de 2500 ppm, bem como nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; C- Exemplo de afloramento dos domínios de argilização, carbonatação, silicificação e oxidação das dolomias e dos basaltos; D – Legenda na figura IV.2 E ; E – Exposição da sobreposição das sequências basálticas (afectadas por pedogénese) nas “Dolomias em plaquetas”; F – Domínios de brechificação hidráulica do membro “dolomias em plaquetas”;..... 64

Figura VII. 13 – A, B, C e D- Afloramentos mineralizados do paleosolo carbonatado, com correspondência à amostragem ADM-11 (C) e ADM-16 (D) e a sua localização nos mapas de singularidades e nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; E – Zona de falha a afectar as sequências paleozóicas do GFBA, com registo de de vlaores de concentração de Cu nos solos superiores ao threshold de 1ª ordem, segundo o alinhamento N54E; 20°SSE F – Domínios de argilização e carbonatação das sequências basálticas associadas à zona de falha de N54E, 20°SSE.Figura VII. 14 – A-

Afloramento mineralizado da fácies siliciclástica dos Arenitos de Silves, correspondendo à amostra FAT-1 e a sua localização nos mapas de singularidades, compreendendo o domínio mais singular com o maior valor de concentração em Cu de 5000 ppm e nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; B- Amostra mineralizada da fácies conzenta das “Dolomias em plaquetas”, correspondendo à amostra STC-12 e a sua localização nos mapas de singularidades, compreendendo o domínio mais singular com o maior valor de concentração em Zn de 2500 ppm, bem como nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; C- Exemplo de afloramento dos domínios de argilização, carbonatação, silicificação e oxidação das dolomias e dos basaltos; D – Legenda na figura IV.2 E ; E – Exposição da sobreposição das sequências basálticas (afectadas por pedogénese) nas “Dolomias em plaquetas”; F – Domínios de brechificação hidráulica do membro “dolomias em plaquetas”; 64

Figura VII. 15 – A, B, C e D- Afloramentos mineralizados do paleosolo carbonatado, com correspondência à amostragem ADM-11 (C) e ADM-16 (D) e a sua localização nos mapas de singularidades e nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; E – Zona de falha a afectar as sequências paleozóicas do GFBA, com registo de de vlaores de concentração de Cu nos solos superiores ao threshold de 1ª ordem, segundo o alinhamento N54E; 20°SSE F – Domínios de argilização e carbonatação das sequências basálticas associadas à zona de falha de N54E, 20°SSE..... 65

Figura VIII. 1 – Projecção da percentagem de adsorção na goetite em função do pH a: A – 25°C em condições oxidantes atmosféricas, 1 molal NaCl,; B – 50°C com Eh tamponizado pelo Fe^{2+} . Adaptado de Rose e Bianchi-Mosquera (1993). 72

Figura VIII. 2 – Estabilidade dos minerais no sistema Cu-Fe-S-O-H-Cl a 125°C e 2.3 barem função dos logaritmos da $f\text{O}_2$ e $a\text{Fe}^{2+}/(a\text{Cu}^+)^2$ para diferentes valores de $\log\text{H}_2\text{S}$ para o exemplo A e B. Abreviaturas dos minerais segundo Witney and Evans (2010). Adaptado de Sverjenski (1987). 76

Figura VIII. 3 – Quadro conceputal da evolução metalífera nos três litótipos mineralizados com base nos dados de química mineral e abundância mineralógica, com a hipótese de um enriquecimento residual de metais mais solúveis (e.g. Fe, Zn, Co, Pb) nos fluidos mineralizantes para as sequências estratigraficamente superiores. 76

Figura VIII. 4 – Proposta de esquema da evolução das ocorrências de cobre (+ Ba + Zn + Co + Ni + Pb) em Santiago do Cacém, contemplando os diferentes estádios evolutivos, resultante da integração dos dados obtidos durante o reconhecimento de campo e a caracterização petrográfica. Os cortes esquemáticos pretendem representar a sequência estratigráfica da sub-bacia de Santiago do Cacém, com os sectores onde foram observadas as ocorrências de Cu, nomeadamente, A - a delimitar as área de Fateota (fácies siliciclástica) e da pedreira (fácies cinzenta das “dolomias em plaquetas”) e o sector B - a delimitir os domínios de pedogénese carbonatada. Os estádiosapresentados correlacionam-se com os quadros paragenéticos apresentados no capítulo V – Caracterização petrográfica, encontrando-se o estágio 1 associado ao evento de pré-mineralização, com a circulação per descensum de fluidos redutores responsáveis pelo desenrubescimento (halo de redução), ao qual se associa o evento de piritização; os estádios 2, 3 e 4 ao evento de mineralização essencialmente sulfuretada, associado à circulação de fluidos basinais, com contribuições das sequências evaporíticas da Fm. de Dagorda, das sequências siliciclásticas dos Arenitos de Silves, com potencial interacção com o Soco Varisco e/ou mineralizações pré-existent, cujo motor térmico responsável pela circulação desses fluidos pode estar associado ao evento magmática da CAMP, por não se encontrar evidências de mineralização a topo das “dolomias em plaquetas”; os estádios 5 e 6 compreendem os processos de alteração supergénica responsáveis pelas transformações mais tardias dos sulfuretos, associadas a um processo de oxidação, que, em última, instância, são completamente transformados em malaquite, atendendo à elevada $p\text{CO}_2$.

A interpretação deste processo de alteração supergénica está associada a uma recarga hidrológica dos aquíferos, com evidências na distribuição estratiforme da malaquite ao longo dos estratos de maior permeabilidade areno-conglomeráticos, cujos fluidos oxidantes e carbonatados são posteriormente canalizofocalizados em zonas de canais de escoamento de fluido, responsáveis pelo metassomatismo das sequências dolomíticas e vulcânicas. 78

Figura XI. 1 - Localização geográfica e geológica da amostragem realizada no decorrer do reconhecimento de campo. A – ADM-21 ; B – ADM-10 ; C – ADM-7,8 e 9 ; D – ADM-12 e 13; E – ADM-1,2 e 15; F – ADM-14, 18, 19 e 20; G – ADM-11; H – ADM-16; I – ADM-3; J – ADM-4; K – ADM-5 e 6; L – STC-16; M – STC-15; N – STC-14; O – STC-19; P – STC-5 e 6; Q – STC-2, 3 e 4; R – STC-1; S – STC-8; T – STC-7; U – STC-23; V – FAT-8; W – STC-12, 18 e 21; X – FAT-9; Y – FAT-1,2,3,4 e 5; Z – FAT 6 e 7; A' – STC-13, 16, 17,20 e 24; B' – STC-9; C' – STC-10 e 11. O registo fotográfico encontra-se nas imagens seguintes.	90
Figura XI. 2 – A,B,C e E - Fotomicrografias dos aspectos de argilização dos feldspatos K nos halos de redução da fácies siliciclástica. D- Aspecto de alteração da monazite nos halos de alteração das sequências siliciclásticas.	100
Figura XI. 3 – Fotomicrografia A e B – Halos de alteração (oxidação, silicificação e carbonatação) das sequências dolomíticas do membro “Dolomias em plaquetas”; Fotomicrografia C, D e E – Halos de alteração (carbonatação, argilização e silicificação) das sequências basálticas da CAMP.	101
Figura XI. 4 – Malha de amostragem da campanha de geoquímica de solos realizada pelo SFM em Abril de 1976 e Abril de 1981, perfazendo um total de 3376 pontos de amostragem.	102
Figura XI. 5 – A – Espectro a–f(a) para os valores de concentração em Cu nos solos da área de Santiago do Cacém; B – Espectro a–f(a) para os valores de concentração em Zn nos solos da área de Santiago do Cacém.	103
Figura XI. 6 - Padrões analíticos da microsonda electrónica utilizados nas análises químicas pontuais.	105
Figura XI. 7 – Espectro de EDS referente à fase de Cu-Co-Ni-S.	105
Figura XI. 8 – Espectro de EDS referente à galena identificada na fácies cinzenta das “dolomias em plaquetas”	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III. 1 – Tabela síntese da localização da amostragem realizada. Cada terminologia é referente aos secotres amostrados, nomeadamente, FAT para Fateota, ADM para Ademas e STC para Santiago do Cacém. A terminologia IST é referente às amostras cedidas pelo Instituto Superior Técnico..... 11

Tabela VI. 1 - Amplitude composicional (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão) em wt% das malaquites analisadas no paleosolo carbonatado (n = 8) 44

Tabela VI. 2 - Amplitude composicional (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão, primeiro quartil e terceiro quartil) em wt% das malaquites analisadas na fácies siliciclástica (n= 40) 44

Tabela VI. 3 – Tabelas de amplitude composicional (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão, primeiro quartil e terceiro quartil) em wt% das espécies minerais sulfuretadas analisadas. Abreviaturas dos minerais segundo Withney e Evans (2010) 53

Tabela VI. 4 – Tabelas de amplitude composicional (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão, primeiro quartil e terceiro quartil) em wt% das calcites e dolomites analisadas. Abreviaturas da calcite e da dolomite segundo Withney e Evans (2010) 54

Tabela VI. 5 – Tabelas de amplitude composicional (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão, primeiro quartil e terceiro quartil) em wt% dos silicatos, óxidos, fosfatos e sulfatos analisados. Abreviaturas dos minerais segundo Withney e Evans (2010)..... 55

Tabela VII. 1 - Estatística descritiva dos valores de concentração de Cu e Zn da geoquímica de solos realizada pelo SFM, em ppm. N – número de amostras..... 58

Tabela VII. 2 – Valores dos thresholds regionais e locais de primeira e segunda ordem calculados através do método concentração-área para os valores de concentração de Cu e Zn, em ppm..... 60

Figura VII. 9 – A - Mapa de distribuição dos valores de concentração de Cu resultante da modelação geoespacial em ArcGis utilizando o Inverso da Distância ; B- Mapa de distribuição dos valores de concentração de Zn resultante da modelação geoespacial em ArcGis utilizando o Inverso da Distância; C – Mapeamento de singularidades para os valores de concentração de Cu (escala dos índices de singularidade visível na figura VII.5); D – Mapeamento de singularidades para os valores de concentração de Zn (escala dos índices de singularidade visível na figura VII.5).Tabela VII. 3 – Valores dos thresholds regionais e locais de primeira e segunda ordem calculados através do método concentração-área para os valores de concentração de Cu e Zn, em ppm..... 60

Tabela XI. 1 – Tabela resumo dos parâmetros aplicados no teste ao carácter multi fractal dos dados de geoquímica de solos. 103

Tabela XI. 2 – Análises químicas pontuais da Py DP 105

Tabela XI. 3 - Análises químicas pontuais da Py FS (Continuação)..... 105

Tabela XI. 4 – Análises químicas pontuais da Py FS..... 105

Tabela XI. 5 - Análises químicas pontuais da Py FS (Continuação)..... 105

Tabela XI. 6 - Análises químicas pontuais de Mrc 105

Tabela XI. 7 – Análises químicas pontuais de bn. 105

Tabela XI. 8 - Análises químicas pontuais de bn (continuação) 105

Tabela XI. 9 - Análises químicas pontuais de bn (continuação) 105

Tabela XI. 10 - Análises químicas pontuais de bn (continuação) 105

Tabela XI. 11 - Análises químicas pontuais de bn (continuação) 105

Tabela XI. 12 - Análises químicas pontuais de bn (continuação) 105

Tabela XI. 13 - Análises químicas pontuais de djurl..... 105

Tabela XI. 14 - Análises químicas pontuais de djurl (continuação)..... 105

Tabela XI. 15 - Análises químicas pontuais de djurl (continuação).....	105
Tabela XI. 16 - Análises químicas pontuais de djurl (continuação).....	105
Tabela XI. 17 - Análises químicas pontuais de djurl (continuação).....	105
Tabela XI. 18 - Análises químicas pontuais de djurl (continuação).....	105
Tabela XI. 19 - Análises químicas pontuais de dg	105
Tabela XI. 20 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 21 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 22 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 23 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 24 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 25 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 26 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 27 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 28 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 29 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 30 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 31 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 32 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)	105
Tabela XI. 33 - Análises químicas pontuais de spk.....	105
Tabela XI. 34 - Análises químicas pontuais de Ya	105
Tabela XI. 35 - Análises químicas pontuais de Ya (continuação).....	105
Tabela XI. 36 - Análises químicas pontuais de Cu ₄ S ₃	105
Tabela XI. 37 - Análises químicas pontuais de Cu ₄ S ₃ (continuação).....	105
Tabela XI. 38 - Análises químicas pontuais de Cu ₄ S ₃ (continuação).....	105
Tabela XI. 39 - Análises químicas pontuais de Cv	105
Tabela XI. 40 - Análises químicas pontuais de Cv (continuação).....	105
Tabela XI. 41 - Análises químicas pontuais de Sp.....	105
Tabela XI. 42 - Análises químicas pontuais de Gth	105
Tabela XI. 43 - Análises químicas pontuais de Gth (continuação)	105
Tabela XI. 44 - Análises químicas pontuais de Mlc.....	105
Tabela XI. 45 - Análises químicas pontuais de Mlc (continuação).....	105
Tabela XI. 46 - Análises químicas pontuais de Mlc (continuação).....	105
Tabela XI. 47 - Análises químicas pontuais de Mlc (continuação).....	105
Tabela XI. 48 - Análises químicas pontuais de Mlc (continuação).....	105
Tabela XI. 49 - Análises químicas pontuais de Dol Fe II	105
Tabela XI. 50 - Análises químicas pontuais de Dol Fe I.....	105
Tabela XI. 51 - Análises químicas pontuais de Dol II	105
Tabela XI. 52 - Análises químicas pontuais de Dol Fe II (continuação).....	105
Tabela XI. 53 - Análises químicas pontuais de Dol II (continuação).....	105
Tabela XI. 54 - Análises químicas pontuais de Dol fácies rosa	105
Tabela XI. 55 - Análises químicas pontuais de Dol cimento fácies siliciclástica	105
Tabela XI. 56 - Análises químicas pontuais de Dol cimento fácies siliciclástica	105
Tabela XI. 57 - Análises químicas pontuais de Dol Ib.....	105
Tabela XI. 58 - Análises químicas pontuais de Dol Ia	105
Tabela XI. 59 - Análises químicas pontuais de Dol matriz fácies cinzenta	105
Tabela XI. 60 - Análises químicas pontuais de Dol II (boxworks da fácies cinzenta).....	105
Tabela XI. 61 - Análises químicas pontuais de Cal.....	105
Tabela XI. 62 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105

Tabela XI. 63 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 64 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 65 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 66 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 67 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 68 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 69 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 70 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 71 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 72 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 73 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 74 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 75 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 76 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação).....	105
Tabela XI. 77 - Análises químicas pontuais de fsp K	105
Tabela XI. 78 - Análises químicas pontuais de fsp K (continuação)	105
Tabela XI. 79 - Análises químicas pontuais de Cel.....	105
Tabela XI. 80 - Análises químicas pontuais de Kln	105
Tabela XI. 81 - Análises químicas pontuais de Ms	105
Tabela XI. 82 - Análises químicas pontuais de Sme	105
Tabela XI. 83 - Análises químicas pontuais de Anh.	105
Tabela XI. 84 - Análises químicas pontuais de Brt	105
Tabela XI. 85 - Análises químicas pontuais de Brt	105
Tabela XI. 86 - Análises químicas pontuais de Mnz.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS

Geologia

MOI – Margem Oeste Ibérica

SSC – *Sediment hosted stratiform copper deposit*

GOE – *Great Oxidation Event*

CAMP – *Central Atlantic Magmatic Province*

PAAP – *Peri Atlantic Alkaline Pulse*

IOCG - *Iron Oxide Copper Gold*

VHMS – *Volcanic Hosted Massive Sulphide*

SHMS - *Shale Hosted Massive Sulphide*

ETR – Elementos das Terras Raras

Unidades

a.p.f.u. – átomos por fórmula unitária

ppm – partes por milhão

wt% – peso percentual

M.a. – Milhões de anos

mm - Milímetro

μm - Micrómetro

km - Quilómetro

cm - Centímetro

\tilde{x} - Mediana

Outros

et al. – *et alia* (e outros)

e.g. – *exempli gratia* (por exemplo)

i.e. – *id est* (isto é)

ca – *circa* (cerca de)

s.l. – *sensu lato*

s.s. – *sensu stricto*

SFM - Serviço de Fomento Mineiro

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia

□ - Vazios estruturais

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

As mineralizações estratiformes de Cu hospedadas em litologias sedimentares siliciclásticas ou carbonatadas (essencialmente dolomíticas), ou em sequências vulcânicas, são responsáveis por 20-25% da totalidade do Cu produzido mundialmente, e contêm Co e Ag em quantidades interessantes do ponto de vista económico (*e.g.* Kirkham, 1989; Misra, 2000; Hitzman, *et al.*, 2005; Hitzman *et al.*, 2010; Brown, 2014; Nowecki, 2014). Há uma extensa bibliografia dedicada à descrição das várias mineralizações estratiformes de Cu onde diversos autores têm investigado a fonte dos metais e a natureza química dos fluidos mineralizantes, fornecendo elementos importantes para o entendimento da evolução dos sistemas em causa (*e.g.* Renfro, 1974; Rose, 1976; Brown, 1984, 2014; Sverjensky, 1987).

A sub-bacia de Santiago do Cacém corresponde à parte *onshore* da bacia do Alentejo e inicia o seu desenvolvimento no Triássico como resultado da fragmentação da Pangeia. A forte estruturação imposta por estiramento crustal permitiu a deposição de sequências litológicas siliciclásticas, evaporíticas e carbonatadas em ambientes sedimentares diversos (de aluvionares a marinhos), hospedando no seu seio sequências vulcânicas pertencentes à *Central Atlantic Magmatic Province*. A evolução das orlas meso-cenozóicas onde se insere a bacia do Alentejo reúne, assim, condições geológicas como sequências evaporíticas para a fonte de Cl e S, tectono-térmicas e hidrodinâmicas que explicam a natureza química dos fluidos associadas ao transporte e deposição de metais, passíveis de originar diferentes tipologias de depósitos minerais como IOCG (Ribeiro *et al.*, 2019), ou, como descritas para diferentes sectores europeus com evolução congénere, mineralizações de Zn-Pb (\pm F) ou *Redbed-type* de Cu, como por exemplo, a bacia de Cheshire no NW de Inglaterra (*e.g.* Naylor, 1988; Naylor *et al.*, 1989).

Aos litótipos do Grupo de Silves associa-se um conjunto de ocorrências de sulfuretos, com fases minerais diversas de Cu (série calcocite-covelite), Cu-Fe (bornite \pm calcopirite), Cu-Co-Ni, Zn (esfalerite), Pb (galena), Fe (pirite \pm marcassite) e carbonatos de Cu (malaquite \pm azurite) que selam (micro-)fracturas e, em última instância, adoptando uma disposição estratiforme, numa área que se estende desde Santiago do Cacém (Fateota) até Ademas; estas ocorrências foram concessionadas a diferentes empresas para prospecção e pesquisa mineral nos anos 50 e 60. Contudo, o conhecimento sobre estas mineralizações é muito incipiente, em particular no que diz respeito ao controlo e distribuição das mineralizações, à paragénes mineral, e até à própria extensão das mineralizações. Desta forma, o presente estudo visa a caracterização dos domínios litológicos mineralizados, e foca-se na determinação da sua efectiva distribuição, no estudo da variabilidade mineralógica e da variabilidade química das várias fases minerais, tendo em vista a compreensão das possíveis fontes de metal e S e os mecanismos que justificam o transporte e deposição de metais.

De forma a contribuir para o conhecimento sobre a evolução e controlo das ocorrências de cobre de Santiago do Cacém, as actividades empreendidas envolveram: (i) a revisão da literatura e compilação dos dados disponíveis, (ii) reprocessamento numérico de dados de geoquímica de solos, (iii) reconhecimento de campo e amostragem, (iv) processamento laboratorial, (v) caracterização petrográfica, (vi) química mineral em fases primárias e secundárias críticas e (vii) interpretação e integração conjunta dos dados.

CAPÍTULO II - ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

II.1 – PREÂMBULO

A região em estudo situa-se em Santiago do Cacém, a 15 km para ENE de Sines. Geologicamente, pertence à margem interna da bacia do Alentejo (SW da Margem Oeste Ibérica (MOI)), a qual integra um conjunto de bacias Meso-Cenozóicas peri-Atlânticas (Algarve, Lusitânica, Peniche e Porto) com evolução congénere no contexto da abertura do Atlântico Central a Norte (*e.g.* Alves *et al.*, 2009; Pereira, 2013; Kullberg *et al.*, 2013) (Figura II.1).

A bacia do Alentejo estende-se ao largo da costa alentejana por cerca de 20000 km², dos quais apenas cerca de 300 km² se encontram em terra. Apresenta como limite setentrional a falha de Grândola, estrutura tardi-Varisca reactivada de direcção WNW-ESE, e como limite meridional a falha de Messejana-Plasencia que representa uma estrutura tardi-Varisca reactivada, de direcção NE-SW (Pereira e Alves, 2011; Pereira, 2013). Contudo, o limite setentrional da bacia do Alentejo não é consensual, havendo autores (*e.g.* Kullberg *et al.*, 2013; Terrinha *et al.*, 2019), que consideram também a falha do Tejo ou a falha da Arrábida como possível limite.

A evolução tectono-sedimentar e magmática da bacia do Alentejo relaciona-se com a fragmentação polifásica da Pangeia e compreende três fases de *rifting*: (i) Triássico superior – Jurássico inferior, (ii) Sinumariano – Toarciano e (iii) Oxfordiano - Cretácico inferior (*vide* 2.1.1 - Evolução tectono-sedimentar e 2.2 – Magmatismo Meso-Cenozóico) (*e.g.* Pereira e Alves, 2011; Pereira, 2013; Dias *et al.*, 2016). Ao longo da sua evolução, a sedimentação e o magmatismo foram condicionados por estruturas tardi-Variscas de direcção NE-SW a NNE-SSW em terra e de direcção N-S no *offshore*; no decorrer do processo de extensão nos estádios iniciais da evolução Mesozóica no Triássico superior, estas estruturas acomodam a deformação como falhas normais ou transtensivas, mas são posteriormente reactivadas como falhas inversas ou de desligamento no decurso das fases compressivas da orogenia Alpina (*vide* Inversão tectónica pós-rift) (Mougenot *et al.*, 1979; Pinheiro *et al.*, 1996; Alves *et al.*, 2009; Pereira e Alves, 2011; Pereira, 2013; Pereira *et al.*, 2016) (Figura II.1).

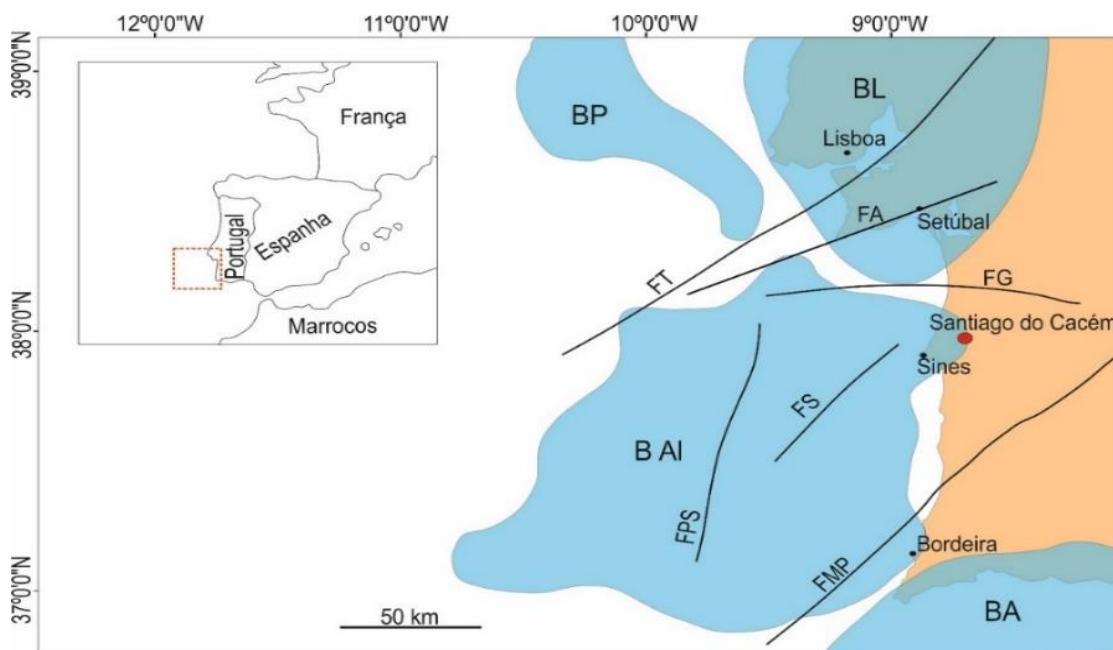


Figura II. 1 – Enquadramento geográfico e tectónico das bacias da Margem Oeste Ibérica. O ponto vermelho representa a localização da área em estudo (Adaptado de Pereira, 2013). FT – Falha do Tejo; FA – Falha da Arrábida; FG – Falha de Grândola; FS – Falha de Sines; FPS – Falha Pereira de Sousa; FMP – Falha da Messejana-Plasencia; BP – Bacia de Peniche; BL – Bacia Lusitânica; B Al – Bacia do Alentejo; BA – Bacia do Algarve.

II.1.1 - EVOLUÇÃO TECTONO-SEDIMENTAR

O desenvolvimento inicial da bacia do Alentejo associa-se à primeira fase de *rifting* e é caracterizado por estiramento crustal incipiente, condicionado pela acomodação de tensões em falhas normais de direcção N-S a NE-SW e E-W que limitam *grabens* e semi-*grabens* onde se dá a deposição sin-*rift* do Grupo de Silves durante o Carniano (Ribeiro *et al.*, 1990; Pinheiro *et al.*, 1996; Stapel *et al.*, 1996; Rasmussen *et al.*, 1998; Alves *et al.*, 2002; Jabaloy, 2002; Alves *et al.*, 2006; Tucholke e Sibuet, 2007; Alves *et al.*, 2009; Pereira, 2013). Este Grupo é constituído por sedimentos terrígenos resultantes da desnudação dos terrenos paleozóicos adjacentes em clima árido a semi-árido, geralmente conhecidos pelos Arenitos de Silves (Palain, 1976, 1979; Pereira *et al.*, 2016; Pereira e Gama, 2017); e por sedimentos de fácies evaporítica com alternância de pelitos e carbonatos, agrupados na Formação de Dagorda (ou Complexo margo-evaporítico carbonatado de Silves como é apelidado na bacia do Algarve), a que se sucedem as denominadas “Dolomias em plaquetas”, depositadas em regime litoral marinho confinado, com maior interacção marinha no topo da sequência (*e.g.* Palain, 1976, 1979; Azêredo *et al.*, 2003) (Figura II.2).

Segue-se um evento magmático que marca o início da segunda fase de *rifting* no Jurássico inferior com a formação de sequências vulcano-sedimentares atribuídas à *Central Atlantic Magmatic Province*. Este evento apresenta ampla distribuição espacial na margem interna proximal da bacia do Alentejo entre Bordeira/Carrapateira e Santiago do Cacém e na bacia do Algarve, incluindo a instalação de corpos doleríticos em regime tectónico de transtensão, ao longo da zona de falha de Messejana-Plasencia e na Arrábida (*e.g.* Schermerhorn *et al.*, 1978; Azêredo *et al.*, 2003; Pereira e Alves, 2011; Pereira, 2013). A subsidência associada a esta fase de *rifting* permitiu a deposição sobre o Complexo Vulcano-Sedimentar de uma extensa rampa carbonatada entre o Jurássico inferior e o Jurássico médio. Na base desta sucessão dominam as fácies de *sabkha*, a que se seguem sedimentos correspondentes a ambientes progressivamente marinhos, representados pelas litofácies dolomíticas da formação de Fateota-Santa Cruz em Santiago do Cacém e pelos calcários margosos da unidade do Forno em Bordeira (Pereira, 2013). Para o topo da sequência lito-estratigráfica de Santiago do Cacém, observa-se uma discordância angular com falta de registo sedimentar entre o Toarciano-Bajociano em Santiago do Cacém e entre o Toarciano-Aaleniano em Bordeira. Este hiato levou alguns autores a propôr a ocorrência de movimentos eustáticos negativos responsáveis pela erosão das unidades desses períodos (*e.g.* Mougenot *et al.*, 1979), mas outros autores (Pereira, 2013; Pereira *et al.*, 2016) explicam esta lacuna como consequência do levantamento da margem continental por movimentos isostáticos, associados à rotura continental entre as margens de Marrocos e da Nova Escócia. Posteriormente, nova subsidência tectónica permite retomar a sedimentação no Bajociano, com a deposição em rampa carbonatada dos calcários e das intercalações de dolomitos e margas das formações do Rodeado e de Monte Branco, denunciando profundidades cada vez menores, devido à colmatção da rampa, à medida que se sobe na coluna lito-estratigráfica. Mais detalhadamente, os calcários da formação de Rodeado são descritos como calciclásticos, oolíticos e microcristalinos, ocorrendo com intercalações descontínuas de dolomitos carsificadas, com raras intercalações margosas (Dias *et al.*, 2016). Os calcários de Monte Branco, que são os que registam as características de menor profundidade, são calcários calciclásticos, com raras intercalações de calcários micríticos e de microconglomerados, com aumento, para os níveis superiores, de extraclastos de quartzo e feldspatos (Dias *et al.*, 2016). Por outro lado, a deposição mais a sul, na Bordeira, desenvolve-se entre o Aaleniano(?)-Caloviano e consiste numa unidade dolomítica em bancadas de tons rosa com registo de carsificação intensa, as chamadas Dolomias inferiores (*e.g.* Ribeiro *et al.*, 1987; Pereira, 2013).

Na bacia do Alentejo verifica-se novo incremento da subsidência tectónica, concomitante com a terceira e última fase de *rifting*, que se desenvolve entre o Oxfordiano inferior e a base do Cretácico, acima de uma nova discordância angular separando o Caloviano médio do Oxfordiano inferior. Este episódio é

marcado pela deposição basal de fácies conglomeráticas poligénicas e de calcários bio-micríticos marinhos com intercalações de margas bastante fossilíferas (formação Deixa-o-Resto) em ambientes hemipelágicos e peri-recifais (Inverno *et al.*, 1993; Pereira, 2013; Dias *et al.*, 2016). A evolução posterior da bacia do Alentejo no Kimeridgiano superior-Berriasiano não está preservada em terra, tendo sido identificados calcários e dolomitos apenas em sondagens de prospecção *offshore* (Pescada-1 e Golfinho-1) (Mougenot *et al.*, 1979; Inverno *et al.*, 1993; Pereira, 2013).

II.1.2 – INVERSÃO TECTÓNICA PÓS-RIFT

A Margem Oeste Ibérica é tradicionalmente considerada uma margem continental passiva. Contudo, a evolução Meso-Cenozóica é marcada por vários episódios tectónicos compressivos em períodos geológicos distintos que resultam na exposição da margem entre períodos de *rifting*, como referido anteriormente, e no seu levantamento durante as fases compressivas da orogenia Alpina posteriores aos períodos de *rifting* e ao início da deriva continental (*e.g.* Mougenot *et al.*, 1979; Pinheiro *et al.*, 1996; Pereira e Alves, 2011; Kullberg *et al.*, 2013; Pereira, 2013).

A deriva continental e subsequente colisão entre as placas Euroasiática e Africana dão origem aos episódios mais expressivos de inversão tectónica na Margem Oeste Ibérica, ocorridos durante as fases Pirenaica (Cretácico superior – Eocénico médio com $\sigma_{3(\text{máx})}$ N-S a NNE-SSW) e Bética, esta última relacionada com a colisão, de direcção NNE-SSW, da microplaca Ibérica com a placa Africana no Oligocénico superior - Miocénico ($\sigma_{3(\text{máx})}$ -NNW-SSE). Na bacia do Alentejo e nas bacias adjacentes, esta nova fase tectónica tem como consequência a reactivação das falhas E-W a ENE-WSW como falhas inversas, actuando como falhas de transferência: i) acidentes N-S a NE-SW como desligamentos esquerdos e; ii) falhas NW-SE como desligamentos direitos (*e.g.* Ribeiro *et al.*, 1979; Ribeiro *et al.*, 1990; Ribeiro, 2002).

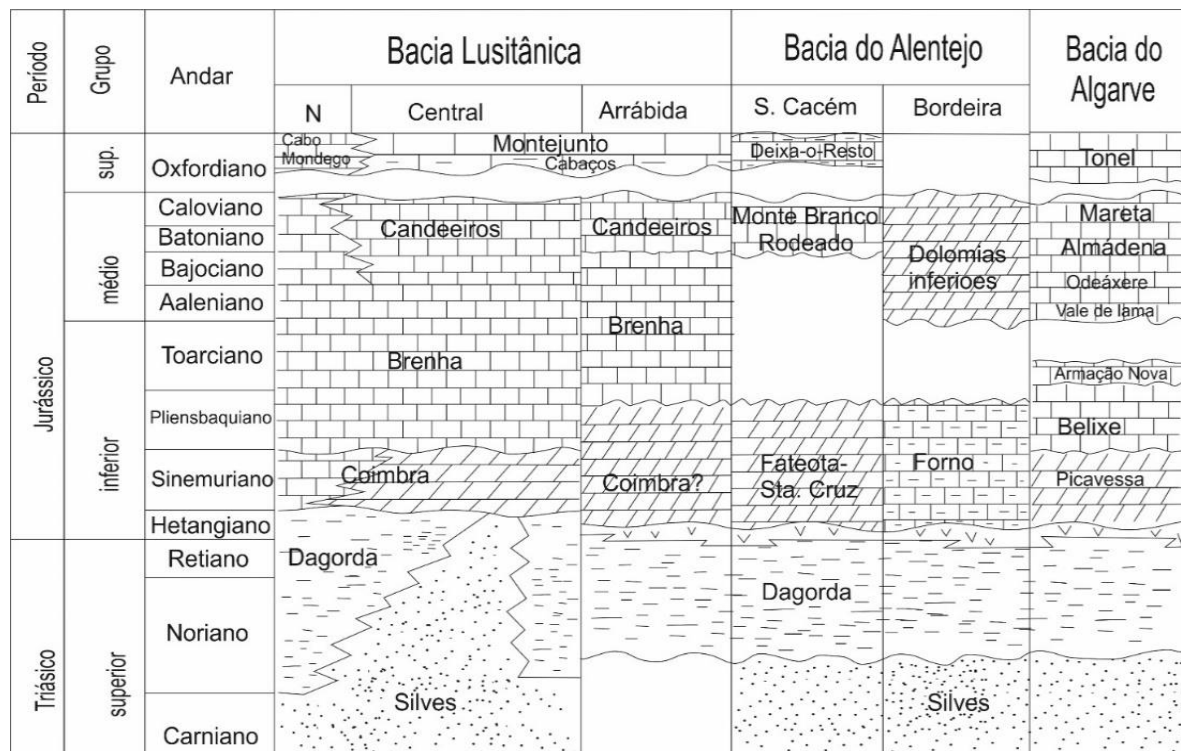


Figura II. 2 – Correlação litostratigráfica das principais unidades do Triássico superior ao Jurássico inferior das principais bacias peri-atlânticas (Adaptado de Pereira, 2013 e as referências nele contidas).

II.2 - MAGMATISMO MESO-CENOZÓICO

A parte emersa da bacia do Alentejo preserva testemunhos de diferentes ciclos magmáticos, relacionados com a evolução geodinâmica, quer do Atlântico, quer da Ibéria (*e.g.* Martins *et al.*, 2010). Dada a sua dispersão temporal e espacial, e a diversidade de assinaturas geoquímicas que apresentam, serão aqui caracterizados os três ciclos magmáticos, embora o segundo não se encontre presente na bacia do Alentejo (Figura II.3).

1º CICLO MAGMÁTICO (202 - 198 M.a.)

Datado da transição Triásico-Jurássico (*e.g.* Rapaille *et al.*, 2003; Verati *et al.*, 2007; Mata *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2016), está associado à CAMP, marcando o primeiro impulso de estiramento crustal da Pangeia. Encontra-se representado por:

- (i) diques, escoadas lávicas e depósitos piroclásticos no Algarve, Bordeira, Santiago do Cacém e Sesimbra;
- (ii) e um conjunto de diques gabróicos ao longo da estrutura Messejana-Plasencia.

Os magmas deste ciclo têm natureza toleítica e têm como fonte o manto litosférico continental; os valores elevados dos sistemas isotópicos de Sr-Nd-Pb indicam uma evolução através de processos de assimilação e contaminação crustal (*e.g.* Youbi *et al.*, 2003; Verati *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2008, 2010; Pereira, 2013; Kullberg *et al.*, 2013; Callegaro *et al.* 2014; Pereira *et al.*, 2016).

2º CICLO MAGMÁTICO (148 - 140 M.a.)

Datado da transição Jurássico-Cretácico, ocorre essencialmente na bacia Lusitânica entre as latitudes de Rio Maior e de Soure, sob a forma de diques doleríticos, gabros e dioritos. Estão espacialmente associados a estruturas diapíricas, sugerindo que tanto a ascensão do magma como os processos de halocinese, são controlados tectonicamente através do sistema de falhas de direcção N-S a NW-SE (*e.g.* Ribeiro *et al.*, 1979; Kullberg *et al.*, 2013; Mata *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2016).

Estes magmas resultaram de fusão parcial do manto litosférico metassomatizado do topo da zona da granada com uma assinatura isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i - 0.704041-0.704863$ por descompressão adiabática (Alves *et al.*, 2010; Mata *et al.*, 2015).

3º CICLO MAGMÁTICO (94 - 69 M.a.)

Datado do Cretácico superior decorre após as últimas fases de *rifting* e do consequente início da formação de crosta oceânica. Representa o ciclo de actividade magmática com maior volume da MOI e é de natureza alcalina associado ao PAAP (*Peri Atlantic Alkaline Pulse*) (Matton e Jébrak, 2009). Segundo Miranda (2009, 2010), desenvolve-se através de dois eventos magmáticos:

- i) O primeiro, contemporâneo da abertura do golfo da Biscaia e da rotação sinistrógiara da Ibéria, tem lugar entre os 94 e os 88 M.a. em Foz da Fonte, Paço de Ilhas e Ribamar como parte do complexo filoniano de Mafra na bacia Lusitânica;
- ii) O segundo, contemporâneo do início da colisão das placas Ibérica, Euroasiática e Africana e da inversão tectónica da MOI, apresenta distribuição mais ampla, formando o Complexo Vulcânico de Lisboa e os Complexos ígneos de Sintra, Sines e Monchique.

Segundo o mesmo autor, as análises geoquímicas de amostras dos dois eventos apresentam assinatura isotópica relativamente homogénea, ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ 0.7030-0.7037; ϵNd_i 5.7–3.7; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_i$ 19.564-19.20, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_i$ 15.609-15.580, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_i$ 39.245-39.00) indicando fonte(s) mantélica(s) sub-litosférica(s)

empobrecidas, que é(são) distinta(s) da(s) dos ciclos toleítico e transicional que os precederam, apresentando clara contribuição litosférica.

II.3 - SUB-BACIA DE SANTIAGO DO CACÉM

A sub-bacia de Santiago do Cacém, representa uma bacia de pequenas dimensões instalada numa fossa tectónica que se dispõe ao longo de 20 km na direcção N-S, sobre as Formações de Mértola e Mira do Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo (*e.g.* Palain, 1976, 1979; Azerêdo *et al.*, 2003) (Figura II.4). A evolução mesozóica desta bacia é feita, como já referido, em diferentes fases extensionais, que controlaram a evolução morfo-estrutural por movimentação de blocos crostais cujos sucessivos abatimentos condicionaram eficazmente a subsidência e a sedimentação. Posteriormente, a bacia é sujeita a fenómenos de inversão tectónica, com reactivação das estruturas pré-existentes que assim promovem a emersão, parcial ou total das sequências sedimentares. Segundo Inverno *et al.* (1993) as principais estruturas que condicionaram a evolução da sub-bacia de Santiago do Cacém são a falha de Santo André, a falha de Santa Cruz, a falha de Grândola e o alinhamento estrutural Portimão-Monchique-Sines-Sesimbra-Sintra, sendo igualmente importantes os sistemas *riedel* e anti-*riedel* destes dispositivos estruturais, (principais direcções: NE-SW, NW-SE e WNW-ESE).

A sequência litostratigráfica inicia-se com a deposição do Grupo de Silves no Triássico superior (Carniano a Hetangiano— 237-227 M.a. (?)) (figura II.4), sedimentos azóicos datados indirectamente por semelhança de fácies e de posição lito-estratigráfica com sedimentos semelhantes da Bacia Lusitânica e da Bacia do Algarve (*e.g.* Manuppella e Ramalho em Oliveira, 1983; Azerêdo *et al.*, 2003). O Grupo de Silves é constituído por:

- (i) Arenitos de Silves (80-120 m), termo basal SC1 de Palain (1976), de idade Carniana a Noriana. A sedimentação ter-se-á desenvolvido em planície aluvionar sob clima semi-árido, com formação de leques aluviais por cursos de água temporários e meandriformes, com acarreio sedimentar proveniente de NE (Palain, 1976, 1979; Inverno *et al.*, 1993; Pimentel, 1998, Azerêdo *et al.*, 2003). Inclui a deposição de um conglomerado de base com intercalações de arenitos e pelitos de cor avermelhada, registando ainda raros níveis conglomeráticos intraformacionais de matriz tipicamente argilosa a siliciosa rica em óxidos de ferro, ocorrendo para o topo a predominância de cimento de natureza dolomítica (Palain, 1976, 1979; Manuppella em Inverno *et al.*, 1993);
- (ii) Formação de Dagorda ou Complexo pelítico-carbonatado evaporítico de Silves (2-80 m), termo SC2 de Palain (1976), de idade Noriana a Hetangiana, depositado em regime de *sabkha*. Corresponde a depósitos pelíticos de cor castanha vermelha e cinzento esverdeada, com deposição pontual de níveis arenosos e de níveis carbonatados com argilas laminadas intercaladas. Estão descritos níveis com gesso e/ou anidrite, não sendo observados em afloramento embora documentados em profundidade na sondagem de prospecção Pescada-1 realizada em *offshore* (Manuppella em Inverno *et al.*, 1993; Pimentel, 1998; Azerêdo *et al.*, 2003, Pereira, 2013).
- (iii) “Dolomias em plaquetas”, termo SC3 de Palain (1976), de idade Hetangiana. Corresponde a alternâncias de bancadas centimétricas de dolomias margosas e de dolomias cristalinas com uma continuidade lateral quilométrica, cujas fácies apontam para um ambiente margino-litoral confinado, possivelmente com lagunas costeiras supratidais com pouca ou nenhuma ligação ao mar aberto (Azerêdo *et al.*, 2003; Dias *et al.*, 2016). Segundo Azerêdo *et al.* (2003) e Preto *et al.* (2015), a formação destas dolomias tanto pode dever-se a um processo de evaporação como resultar de processos quimiogénicos com significativa intervenção biogénica.

Posteriormente, ocorre o desenvolvimento de um Complexo Vulcano-Sedimentar que assenta por ravinamento sobre a Formação de Dagorda. Este complexo tem cerca de 130m de espessura na zona de Santiago do Cacém e é constituído por alternâncias de escoadas basálticas e tufos vulcânicos máficos,

com intercalações de margas dolomíticas e raros calcários oolíticos. Estão também representadas algumas intrusões doleríticas, devido ao carácter fissural deste complexo. Como já referido, este magmatismo representa o 1º ciclo magmático de evolução Meso-Cenozóica e apresenta, do ponto de vista geoquímico, características toleíticas. Segue-se a deposição da formação de Fateota-Santa Cruz, a qual compreende uma sequência margosa dolomítica na base, seguindo-se-lhe calcários oolíticos e calciclásticos dolomitizados e, para o topo, dolomitos com intercalações margosas. Está datada do Sinemuriano – Toarciano inferior, devido à presença de *Spiriferina* sp. e *Litnosepta recoarensis*. O ambiente de deposição inicial é interpretado como marinho peritidal, ou até mesmo um ambiente do tipo *sabkha*, mas vai evoluindo no sentido de uma influência marinha cada vez mais intensa e de um aumento gradual da energia hidrodinâmica do meio, como se constata pela passagem de dolomitos e dolomitos margosos a calcários oolíticos e calciclásticos (e.g. Inverno *et al.*, 1993; Dias *et al.*, 2016). Estudos em sondagem permitem evidenciar variações laterais de fácies, em particular de Norte para Sul, verificando-se a predominância de argilas ou dolomitos margosos a N e de dolomitos a S da falha de Santa Cruz (Manuppella e Balacó Moreira, 1989).

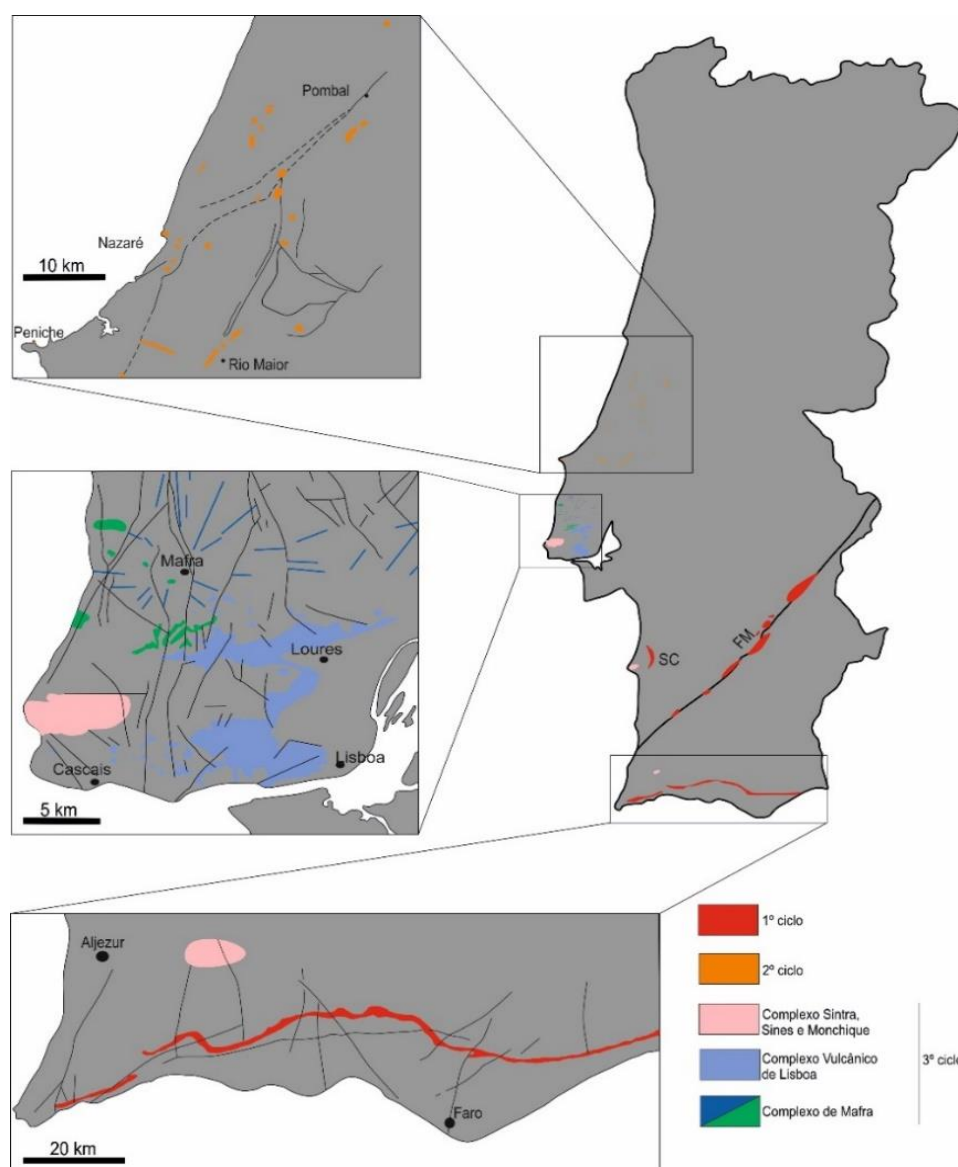


Figura II. 3 – Localização geográfica e tectónica dos três ciclos magmáticos meso-cenozóicos (Adaptado de Miranda (2009, 2010) e Mata *et al.* (2015)).

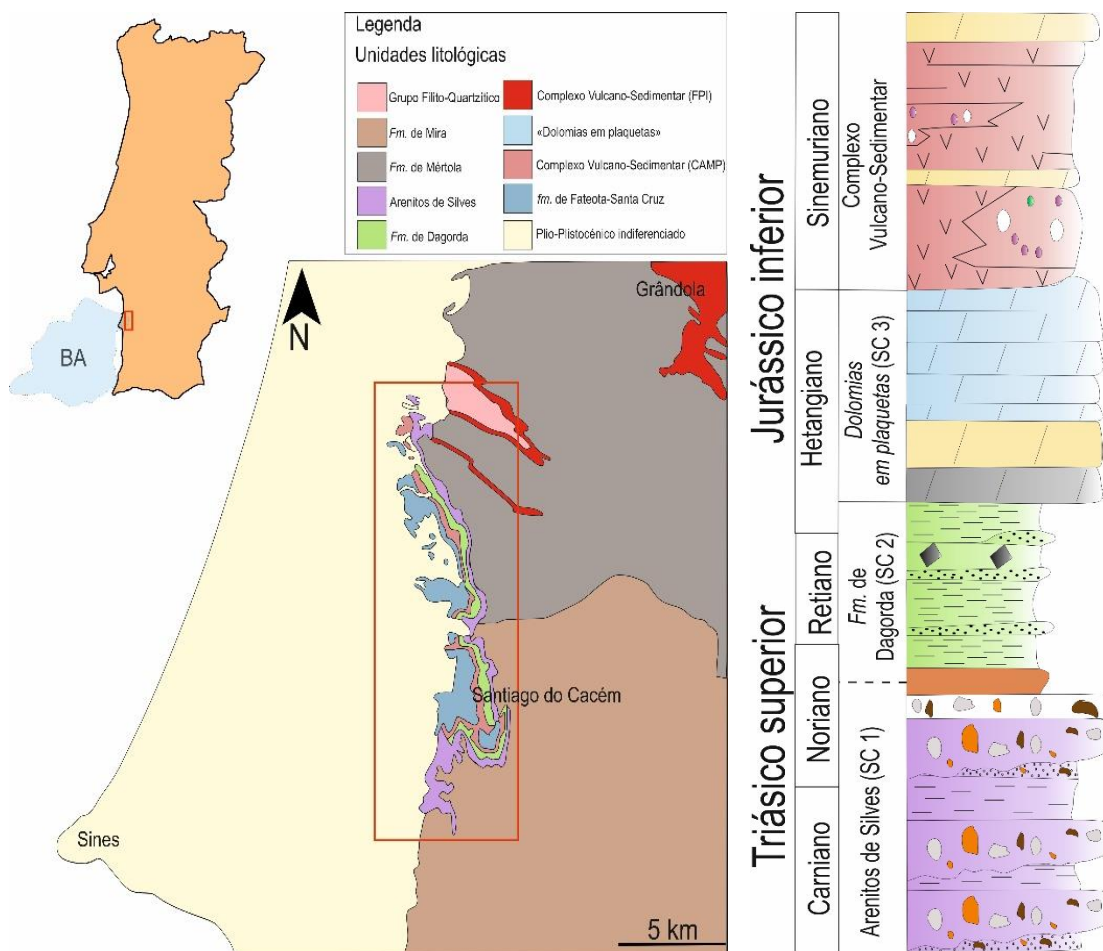


Figura II. 4 – Enquadramento geográfico e geológico da região de Santiago do Cacém à escala 1:200 000 (Adaptado de Oliveira, 1984). Coluna litostratigráfica adaptada de Pereira et al. (2016) e Pereira e Gama (2017) (não à escala). BA – Bacia do Alentejo. Arenitos de Silves - Conglomerado de base com intercalações de arenitos e pelitos de cor avermelhada com raros níveis conglomeráticos intraformacionais, de matriz tipicamente argilosa a siliciosa rica em óxidos de ferro, ocorrendo para o topo domínios desenrubescidos (unidade branca), à qual se sobrepõem o desenvolvimento de um paleosolo carbonatado (unidade laranja). Fm. de Dagorda – pelitos de cor castanha vermelha e cinzento esverdeada, com deposição pontual de níveis arenosos e de níveis carbonatados com argilas laminadas intercaladas com níveis evaporíticos (losango cinzento). “Dolomias em plaquetas” – intercalações centimétricas de dolomias, com uma fácies cinzenta rica em matéria orgânica na base, seguida de dolomias margosas e cristalinas. Complexo Vulcano-sedimentar – escoadas basálticas com intercalações de níveis tufíticos e dolomias.

CAPÍTULO III - METODOLOGIAS

De forma a cumprir os objectivos apresentados no capítulo introdutório (Capítulo I), este capítulo visa descrever as metodologias aplicadas na realização das diferentes tarefas.

III.1 GEOQUÍMICA DE SOLOS

As campanhas de prospecção de geoquímica de solos foram executadas pelo Serviço de Fomento Mineiro em Abril de 1976 e Abril de 1981, cobrindo uma área aproximada de 32.5 km², ao longo da faixa mesozóica, com as estações de amostragem dispostas numa malha regular de 100 por 100 m, num total de 3600 pontos de amostragem. Segundo as anotações em relatórios internos disponíveis no Centro de Estudos Geológicos e Mineiros do Alentejo do LNEG, o processamento das amostras e a determinação das concentrações de Cu e Zn foram efectuados em laboratório interno por colorimetria, após extracção a quente com biquinolina (C₁₈H₁₂N₂) a partir de fracções de solo inferiores a 80 mesh,

recolhidas a profundidades superiores a 20 cm; os limites de detecção indicados para o método são 5 e 10 ppm para o Cu e o Zn, respectivamente.

Devido à grande área de exposição meso-cenozóica na região de Santiago do Cacém, o primeiro passo nesta investigação consistiu em reavaliar os dados de geoquímica de solos através de técnicas multifractais. Deste trabalho preliminar resultou a delimitação de anomalias, através do método concentração-área proposto por Cheng *et al.* (1994), e o mapeamento de singularidades proposto por Cheng (2007), com o objectivo de obter orientação para os trabalhos subsequentes, nomeadamente, para o reconhecimento de campo e para a amostragem, que permitiriam, por sua vez, determinar a natureza das anomalias e o seu significado geológico.

A sequência metodológica aplicada na reapreciação dos dados de geoquímica de solos da região em estudo teve os seguintes passos:

- (i) análise exploratória dos dados, permitindo uma melhor percepção da heterogeneidade das distribuições geoquímicas, bem como da assimetria (*i.e.* normalidade ou não normalidade) apresentada pelas distribuições de concentração de Cu e Zn;
- (ii) confirmação do carácter multifractal das distribuições;
- (iii) cálculo dos valores de fundo e locais (*thresholds*) de 1ª e 2ª ordem para Cu e Zn de modo a terem-se verdadeiros valores limite das anomalias, de acordo com o método Concentração-Área proposto por Cheng *et al.* (1994);
- (iv) modelação geoespacial em ambiente ArcGis®, usando o inverso da distância como processo de interpolação com produção de mapas de anomalias, com classes superiores ao valor regional;
- (v) aplicação do mapeamento de singularidades proposto por Cheng (2007).

III.1.1 – DETERMINAÇÃO DO CARÁCTER MULTIFRACTAL

Segundo Cheng *et al.* (1994) e Cheng (2007), o termo multifractal consiste num contínuo espectro de dimensões topológicas não inteiras que estão interligadas espacialmente, o qual pode ser caracterizado através da singularidade, por sua vez, definida na perspectiva geológica/geoquímica como a acumulação anómala de material (*e.g.* conteúdo metálico) num determinado intervalo espaço-temporal. A análise do comportamento multifractal é útil na caracterização e modelação de fenómenos complexos (*e.g.* processos geológicos) e é empregue neste trabalho para a delimitação de anomalias geoquímicas e domínios singulares em relação a um comportamento geoquímico característico de fundo. A confirmação do carácter multifractal foi feita com recurso a um *script* desenvolvido em ambiente Matlab com os parâmetros expressos na tabela XI.1 em anexo.

III.1.2 – MÉTODO CONCENTRAÇÃO-ÁREA

Segundo Cheng *et al.* (1994), caso a concentração de um determinado elemento químico apresente uma distribuição com características multifractais, é possível provar que existe uma relação entre a concentração e a área onde está distribuída essa concentração. Tome-se como ρ a concentração de um determinado elemento químico numa determinada malha de amostragem e v como o valor limite (*threshold*) que separa os valores de fundo (*background*) dos valores anómalos de concentração numa determinada área. A relação pode ser descrita como igual ou inferior ao valor limite, $A(\rho \leq v)$, segundo uma relação de lei de potência expressa pela equação III.1, onde α_1 corresponde a um expoente característico. Para áreas que incluem valores de concentração superiores ao *threshold*, $A(\rho > v)$, a relação é dada pela equação III.2, onde α_2 corresponde a um expoente característico. A transformação

logarítmica destas duas equações é graficamente expressa por dois conjuntos de pontos, cuja inclinação é dada pelos expoentes característicos; o eixo do X corresponde ao Log(Concentração) e Y ao Log(Área). Consequentemente, a solução comum das equações lineares compreende ao valor de *threshold* v , ou *thresholds* caso existam mais que um.

$$\text{III.1 } A(\rho \leq v) \propto \rho^{-\alpha_1}$$

$$\text{III.2 } A(\rho > v) \propto \rho^{-\alpha_2}$$

III.1.3 - MÉTODO DE SINGULARIDADES

A aplicação desta técnica em domínios multifractais como sejam as distribuições geoquímicas está associada ao conceito de singularidade definido no capítulo III.1.1. A aplicação do mapeamento de singularidades foi desenvolvida por Cheng (2007) e tem ganho reputação por providenciar informação significativa sobre a distribuição espacial de singulares positivas e negativas associadas a mineralizações (*e.g.* Arias *et al.*, 2012; Shuguang *et al.*, 2015; Gonçalves *et al.* 2018). Este método tem a vantagem de produzir mapas resultantes de uma modelação previamente parametrizada. O índice de singularidade, $\alpha(x)$, para uma determinada área centrada em x relaciona a concentração $\mu(x, \varepsilon)$ em x , com a área correspondente de dimensão ε , através de:

$$\text{III.3 } \mu(x, \varepsilon) = c\varepsilon^{\alpha(x)}$$

A aplicação à distribuição das anomalias geoquímicas requer o uso de um valor de densidade médio $p(x, \varepsilon)$ e o valor de concentração, $\mu(x, \varepsilon)$, por unidade de área, ε^E , em que E corresponde ao espaço euclidiano, transcrevendo-se em:

$$\text{III.4 } \rho(x, \varepsilon) = \frac{\langle \mu(x, \varepsilon) \rangle}{\varepsilon^E} \sim c\varepsilon^{\alpha(x) - E}$$

A singularidade pode ser estimada pelo método dos mínimos quadrados no espaço logarítmico, no qual a inclinação iguala $\alpha(x) - E$, cujo *output* de valores está expresso na legenda dos mapas criados (Capítulo VII) da seguinte forma:

- (i) $\alpha(x) < E$ ou $\alpha(x) - E < 0$, representando uma singularidade positiva e um enriquecimento;
- (ii) $\alpha(x) > E$ ou $\alpha(x) - E > 0$, representando uma depleção e uma singularidade negativa;
- (iii) $\alpha(x) = E$ ou $\alpha(x) - E = 0$, representando uma “não-singularidade”.

Informação complementar referente a este método pode ser encontrada em Cheng (2007, 2008a, 2008b), Gonçalves *et al.* (2018) e Gonçalves e Mateus (2019).

III.2 - RECONHECIMENTO DE CAMPO E AMOSTRAGEM

O reconhecimento de campo realizou-se entre 21 de Agosto de 2018 e 3 de Setembro de 2018 no concelho de Santiago do Cacém, entre a Fateota (SW de Santiago do Cacém) e Ademas (N de Santiago do Cacém) e teve por base o levantamento geológico do Serviço de Fomento Mineiro à escala 1:5000 executado na década de 90 e as folhas 42-C (Santiago do Cacém) e 42-A (Grândola) da Carta Geológica de Portugal, à escala 1:50 000, produzidas em 1993 e 2016, respectivamente. Os trabalhos de Palain (1976, 1979) foram igualmente utilizados para melhor contextualização litostratigráfica da região de Santiago do Cacém. Atendendo às características geológicas e à distribuição da mineralização foi adoptada uma divisão por sectores (*i.e.* Fateota, Santiago do Cacém e Ademas), cuja amostragem incidiu sobre (Tabela III.1):

- (i) domínios litológicos areno-conglomeráticos dos Arenitos de Silves, ou carbonatados da Formação de Dagorda que tivessem apresentado anomalias positivas de Cu e Zn, após reprocessamento matemático da geoquímica de solos, e que apresentam mineralização sob a forma de sulfuretos e carbonatos de Cu, e, potencialmente, de Zn;
- (ii) domínios em paleosolos carbonatados que marcam a transição dos Arenitos de Silves para a Formação de Dagorda que apesar não apresentarem anomalias positivas nos dados de geoquímica de solos em Cu e Zn, apresentam mineralizações de sulfuretos e carbonatos, selando (micro-)fracturas (*i.e.* sector de Ademas);
- (iii) domínios não mineralizados dos Arenitos de Silves, da Formação de Dagorda e do Complexo Vulcano-Sedimentar, com indícios de transformações mineralógicas e texturais passíveis de fornecer informação relevante para se compreender a evolução do sistema mineralizante.

A generalidade da amostragem foi realizada na sequência do reconhecimento de campo; porém, três amostras - IST-1, IST-2 e IST-3 - que se encontram significativamente mineralizadas foram cedidas pelo Museu de Geologia e Jazigos Minerais Décio Thadeu do Instituto Superior Técnico para estudos macroscópico, microscópico e de química mineral. Essas amostras foram ali colocadas pelas empresas que desenvolveram trabalhos de prospecção e pesquisa em Santiago do Cacém nos anos 50 e 60. Parte da amostragem dos domínios mineralizados foi realizada nos escombros dos poços e sanjas dos trabalhos empreendidos pelas empresas referidas anteriormente. As coordenadas dos pontos de amostragem encontram-se na tabela III.1, tendo sido georeferenciados em ambiente ArcGis® sobre a base cartográfica 1:5000 do Serviço de Fomento Mineiro (Figura XI.1).

Tabela III. 1 – Tabela síntese da localização da amostragem realizada. Cada terminologia é referente aos secotres amostrados, nomeadamente, FAT para Fateota, ADM para Ademas e STC para Santiago do Cacém. A terminologia IST é referente às amostras cedidas pelo Instituto Superior Técnico.

Ref. Amostras	Latitude	Longitude	Ref. Amostras	Latitude	Longitude	Ref. Amostras	Latitude	Longitude
FAT-1	38,000197	-8,703896	ADM-1	38,091327	-8,714524	STC-1	38,014214	-8,686981
FAT-2	38,000098	-8,703620	ADM-2	38,091327	-8,714524	STC-2	38,021144	-8,689672
FAT-3	38,000098	-8,703620	ADM-3	38,075964	-8,702618	STC-3	38,021250	-8,689263
FAT-4	38,000098	-8,703620	ADM-4	38,074782	-8,701290	STC-4	38,021250	-8,689263
FAT-5	38,000098	-8,703620	ADM-5	38,074814	-8,700879	STC-5	38,028482	-8,696117
FAT-6	38,000938	-8,702428	ADM-6	38,074814	-8,700879	STC-6	38,028482	-8,696117
FAT-7	38,000800	-8,702394	ADM-7	38,088897	-8,713330	STC-7	38,007432	-8,691684
FAT-8	38,000991	-8,706287	ADM-8	38,088897	-8,713330	STC-8	38,008348	-8,692042
FAT-9	38,001637	-8,703683	ADM-9	38,089391	-8,713835	STC-9	37,988033	-8,689213
FAT-10	38,001060	-8,703850	ADM-10	38,091327	-8,714524	STC-10	37,986137	-8,696577
FAT-11	38,001068	-8,702445	ADM-11	38,084324	-8,711134	STC-11	37,986137	-8,696577
FAT-12	38,001122	-8,702689	ADM-12	38,089091	-8,714962	STC-12	38,001466	-8,700421
FAT-13	38,001149	-8,703749	ADM-13	38,076943	-8,706523	STC-13	37,998570	-8,698293
IST-1	-	-	ADM-14	38,089056	-8,714991	STC-14	38,031865	-8,699527
IST-2	-	-	ADM-15	38,087173	-8,716136	STC-15	38,042742	-8,695500
IST-3	-	-	ADM-16	38,075853	-8,707034	STC-16	38,051615	-8,695806
-	-	-	ADM-17_1	38,088719	-8,713512	STC-17	37,998634	-8,692615
-	-	-	ADM-17_2	38,088975	-8,715220	STC-18	38,001843	-8,699500
-	-	-	ADM-18	38,088835	-8,715845	STC-19	38,030060	-8,698285
-	-	-	ADM-19	38,097066	-8,722105	STC-20	37,998341	-8,698099
-	-	-	-	-	-	STC-21	38,001819	-8,699640
-	-	-	-	-	-	STC-22	38,010182	-8,692615
-	-	-	-	-	-	STC-23	37,993351	-8,696475
-	-	-	-	-	-	STC-24	37,996290	-8,697061

III.3 - PROCEDIMENTO LABORATORIAL

O procedimento laboratorial foi executado nas instalações do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, com recurso a serras de corte diamantadas e a equipamento especializado de fabrico de lâminas delgadas polidas. A preparação das lâminas delgadas polidas tem as seguintes etapas:

- (i) Corte das amostras com serra de discos diamantados para criar superfícies lisas;
- (ii) Corte de porções das superfícies lisas em paralelepípedos (taliscas) que contenham os aspectos texturais e mineralógicos de interesse para estudos microscópicos;
- (iii) Colagem das taliscas a bases de vidro;
- (iv) Corte do excesso de rocha da talisca com serra diamantada de precisão;
- (v) Desgaste com abrasivos e polimento com pastas diamantadas e diferentes panos, de modo a que a espessura final seja de 30 μm e a superfície apresente polimento ópticos.

Este procedimento culminou na produção de 38 lâminas delgadas polidas.

III.4 – CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA

O trabalho petrográfico visou a caracterização à lupa binocular e microscópio de luz transmitida e reflectida dos exemplares amostrados durante o reconhecimento de campo e cedidos pelo IST. Esta caracterização visou o reconhecimento dos aspectos mineralógico-texturais das rochas encaixantes da mineralização, domínios mineralizados e das rochas que registavam transformações mineralógicas e texturais passíveis de estarem associadas aos eventos mineralizantes das sequências siliciclásticas, carbonatadas e vulcânicas. Os registos fotográficos da amostragem efectuada podem ser consultados no Capítulo XI.I. Adicionalmente, foi efectuada o registo fotomicrográfico das texturas e mineralogia relevantes de cada exemplar, com a selecção de amostras para estudos de química mineral e petrografia de detalhe, não resolúvel ao microscópio óptico.

III.5 - QUÍMICA MINERAL

De um total de 38 lâminas polidas foram seleccionadas 13 lâminas para caracterização química e petrográfica de detalhe. As análises químicas pontuais foram executadas nas instalações do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, através de uma Microsonda Electrónica JEOL JXA 8200, equipada com quatro espectrómetros WDS, seis cristais analisadores (LIF, LIFH, PET, PETH, TAP, LDE2) e detectores de electrões secundários e retrodifundidos, além de um espectrómetro de dispersão de energia (EDS). As condições analíticas para cada grupo mineral foram de um feixe de diâmetro de 5 μm e potencial de aceleração de 15 kV para todas as fases minerais, com intensidade de corrente de 1×10^{-10} A para sulfatos, silicatos e carbonatos e 2.5×10^{-8} A para sulfuretos, fosfatos e óxidos. Os tempos de aquisição foram de 20 segundos para os picos e 5 segundos para a radiação de fundo. Os padrões analíticos e as análises químicas pontuais (em wt%) efectuadas encontram-se compiladas no Anexo XI.III.

CAPÍTULO IV – RECONHECIMENTO DE CAMPO

A compreensão dos mecanismos conducentes ao desenvolvimento das mineralizações de Cu em Santiago do Cacém, carece de uma apreciação das litologias hospedeiras, independente da génese (*e.g.* singenética ou epigenética) da mineralização, de forma a entender as transformações ou neo-formações mineralógicas que podem descrever maior ou menor proximidade a domínios mineralizados, não descuidando a variabilidade dos aspectos texturais. De igual importância, as estruturas locais e regionais das bacias compreendem locais preferenciais para o escoamento focalizado de fluidos, tornando-se, assim, importante fazer o levantamento das diferentes estruturas e entender o seu papel na evolução do sistema mineralizante. Desta forma, foram feitos novos levantamentos estruturais associados aos domínios mineralizados, como estruturais frágeis (*e.g.* falhas) (Figura IV.2) e estratificação (S_0) (*vide* IV.2.1 - Características de natureza estrutural) e, pontualmente, xistosidade (S_1) nas litologias da Formação de Mértola, onde há sobreposição de anomalias positivas de Cu na geoquímica de solos (*vide* VII - Geoquímica de Solos).

O trabalho de campo realizado teve como objectivo o reconhecimento dos sectores mineralizados, tendo sido possível identificar três sectores geográficos mineralizados distintos - Fateota, Santiago do Cacém e Ademas, que se distinguem pela organização e distribuição da mineralização, bem como o seu contexto litológico e estrutural (Figura IV.5 e IV.6).

IV.1 - RECONHECIMENTO LITOSTRATIGRÁFICO

Os Arenitos de Silves, termo basal Sc1 para Palain (1976), compreendem alternâncias entre domínios conglomeráticos e domínios arenosos, pontualmente pelíticos, com variações de espessura centimétricas a métricas. De modo geral, ambos os litótipos, conglomerados e arenitos, apresentam baixo rolamento e má calibração, observando-se, pontualmente, balastros bastante achatados. São constituídos por litoclastos de natureza siliciosa, predominando o quartzito, mas sendo possível observar, pontualmente, litoclastos de natureza pelítica e quimiogénica (?). Os mineraloclastos presentes são de quartzo leitoso, apresentando textura sacaróide que revela semelhanças com o vulgo “seixo bravo” e outro de textura maciça. A matriz destes litótipos é variável entre uma componente argilosa de cor castanha a vermelha e uma componente argilosa de tonalidade cinzenta a branca, onde a componente argilosa branca é apenas observável em domínios adjacentes às zonas de falha, com ou sem mineralização associada. Texturalmente, os litótipos areníticos são suportados pela matriz e os litótipos conglomeráticos são pelos clastos, onde é de realçar o elevado grau de compactação de ambos devido à pressão confinante a que estas sequências basais estiveram sujeitas durante a evolução da bacia (Figura IV.1 A). O cimento das rochas siliciclásticas é rico em óxidos de Fe, atribuindo cor vermelha e, pontualmente, mais negra, possivelmente devido à incorporação de Mn (?). Mais para o topo, o cimento tende a ser mais carbonatado.

A tecto destas secções siliciclásticas, no sector de Ademas, desenvolve-se um horizonte carbonatado com incorporações de material siliciclástico silto-arenoso quartzoso. Litologicamente, estas fácies apresentam-se como dolomicritos azóicos¹ com estruturação interna variada, apresentando variabilidade na proporção do conteúdo siliciclástico. As secções litoestratigráficas com componente siliciclástica predominante, incluem rochas siliciclásticas areníticas com cimento carbonatado. Os níveis em questão correspondem a calcretos com evidências de diferentes graus de dolomitização, onde se observam texturas como fracturação *circum* granular, rizoconcreções, *fenestrea* laminares e formação de nódulos (*vide* V – Caracterização petrográfica). Ainda associado ao processo de pedogénese, observa-se brechificação circular e carsificação incipiente, com preenchimento argiloso de tonalidade verde, bem como aspectos texturais de dissolução do quartzo. (Figura IV.1 B).

¹ Termo que descreve a ausência de conteúdo fóssilífero

A Formação de Dagorda (Complexo pelítico carbonatado-evaporítico), termo Sc2 para Palain (1976) é caracterizada pela deposição inicial de bancadas arenosas de vermelha onde pontualmente se observam membros arenosos arcóscicos, bem calibrados e moderadamente rolados ricos em mica branca, com material argiloso de cor verde e em que os clasto tipicamente apresentam um revestimento em óxidos de Fe. Verticalmente, evolui para uma alternância entre membros pelíticos de cor vermelha e margosos cinzentos, com argilas laminadas de tonalidade verde e vermelha (Figura IV.1 C). Sobrejacente, observa-se o desenvolvimento das “Dolomias em plaquetas”, termo Sc3 para Palain (1976), o qual compreende bancadas centimétricas de dolomias margosas de tonalidade amarela, tornando-se progressivamente mais grosseiras para o topo, com variações de tonalidade entre amarelo e rosa sem aparente conteúdo fossilífero (Figura IV.1 D e E). Exclusivamente no sector de Santiago do Cacém, é possível observar um conjunto de estratos dolomíticos de cor cinzenta a amarela aos quais se associam *wispy seams* de cor castanha a cinza, onde a componente margosa é dominante e pontualmente alguns domínios cristalinos (Figura IV.1 F).

Para o topo da sequência estratigráfica da região de Santiago do Cacém é notável o desenvolvimento de um complexo vulcano-sedimentar, com cerca de 130m constituído por lavas basálticas e tufos vulcânicos, com interstratificações de calcários dolomitizados. As características primárias das sequências vulcânicas apresentam-se obliteradas, devido a fenómenos de alteração meteórica, com o desenvolvimento de disjunção esferoidal. A fácies menos meteorizada apresenta uma textura de granularidade média, com mineralogia dominada por plagioclase e piroxena. Estas fácies, quando não afectadas por estruturação tectónica subsequente, apresentam fracturas de direcção errática com preenchimento de carbonatos brancos (Figura IV.1 G).

IV.2 - DOMÍNIOS MINERALIZADOS

A primeira evidência da presença de mineralizações associa-se às sequências basais da bacia, isto é, aos domínios siliciclásticos dos Arenitos de Silves. Grosso modo, as litologias siliciclásticas associadas ao desenvolvimento de mineralização apresentam variações das suas características sedimentares típicas, com fenómenos de redução adjacentes a zonas de falha que lhes confere uma coloração branca a cinzenta, com precipitação de pirite (*vide* IV.2.2-Halos de alteração). Nestes litótipos siliciclásticos, a distribuição da mineralização é heterogénea e desenvolve-se em (i) domínios de fracturação e impregnação, inter e tansgranulares (oblíquos a peneconcordantes com S_0), com mineralogia composta maioritariamente por calcocite (*s.l.*), exibindo textura semi-maciça (Figura IV.2 A), ou (ii) em domínios matriciais, adoptando disposição estratiforme, onde a mineralogia é composta essencialmente por malaquite \pm azurite, em horizontes conglomeráticos que não apresentam espessura superior a 20 cm, interestratificados com domínios não mineralizados com componente matricial argilosa a silto-argilosa franca (Figura IV.2 A, B e C). Texturalmente, são ainda visíveis domínios com uma cimentação carbonatada adjacentes aos domínios mineralizados dificultando a distribuição da mineralização cuprífera secundária carbonatada desenvolvendo franjas de impregnação (frentes de escoamento) progressivamente mais subtis até atingir zonas totalmente impermeáveis (Figura IV.2 A). Torna-se evidente a importância do controlo da permeabilidade primária, tendo como consequência a distribuição estratiforme da mineralização, que contribui em última instância para a cimentação dos litótipos areno-conglomeráticos (Figura IV.2 A, B e C).

No que diz respeito à fácies carbonatada resultante de pedogénese, o controlo e distribuição da mineralização são similares às anteriormente descritas. Os indícios de mineralização circunscrevem-se a domínios de fracturação herdada (resultante da pedogénese) e neo-formada, onde as fracturas apresentam dimensões variáveis milimétricas a centimétricas (máximo 2 cm) com arranjos pontualmente anastomosados que conferem um aspecto brechificado às amostras. A mineralização sela essas descontinuidades sendo mineralogicamente constituída por dolomite + calcocite (*s.l.*) \pm malaquite

(Figura IV.2 D, E e F). A presença de mineralização sob a forma de malaquite nos domínios carbonatados anteriormente descritos, encontra-se circunscrita aos domínios de fracturação, adjacentes aos sulfuretos, formando margens de reacção de pequenas dimensões, não atingindo a possança observada nos domínios siliciclásticos (Figura IV.2 F). Por sua vez, no membro “Dolomias em plaquetas” da Formação de Dagorda o controlo e distribuição da mineralização associa-se a (i) domínios de fracturação N-S a N14°W subverticais com preenchimentos carbonatados de malaquite e carbonato branco (Figura IV.2 G) e (ii) disseminações evidenciadas por *boxworks* que pontualmente preservam no seu interior sulfuretos, com orlas de oxidação nos domínios de bordadura e dissolução/reprecipitação de carbonatos branco e minerais de tonalidade verde (malaquite (?)) em espaços abertos (Figura IV.2 I e J).

Em suma, a análise cuidada do padrão de distribuição e das relações texturais dos domínios mineralizadas nos diferentes litótipos permite colocar em evidência aspectos particulares, como a distribuição, aparentemente controlada, em primeira instância, por reacções *redox* em domínios siliciclásticos adjacentes a descontinuidades estruturais, sendo possível verificar que a distribuição da mineralização está também espacialmente associada e possivelmente controlada por macro-estruturas descritas no sub-capítulo seguinte (Figura IV.2 C). Também foi possível observar que existe um controlo pelas propriedades petrofísicas (*e.g.* permeabilidade primária) nas fácies siliciclásticas, permitindo uma distribuição ao longo de estratos de elevada permeabilidade.

IV.2.1 - CARACTERÍSTICAS DE NATUREZA ESTRUTURAL

Na área de Santiago do Cacém, entre a Fateota e Ademas, a estratificação exhibe direcção média N5°E, com uma inclinação variável entre 10 e 70° para W, denunciando o carácter monoclinial das sequências litológicas. As variações em direcção e inclinação acentuadas que se observam da estratificação encontram-se na proximidade de zonas de falha. A cinemática da família NNW-SSE a NW-SE cinemática é, tanto quanto é possível observar, evidenciada por crescimento e estiramento mineral polifásico, com atitudes de pendor grosso modo sub-horizontal a oblíquo, que variam entre 5NNW e 45NW; N10W a N44W (Figura IV.3 A e C). É de referir que a interpretação da cinemática é, por vezes, dúbia, mas quando é discernível, apresenta componente horizontal dextrogira predominante, corroborada pela presença de possíveis estruturas C-S (Figura IV.3 D) nos domínios conglomeráticos dos Arenitos de Silves no sector de Fateota, apresentando também uma componente vertical inversa (Figura IV.2 A) ou vertical normal (Figura IV.2 B). No sector de Santiago do Cacém, mais concretamente na zona da pedreira adjacente à Fateota, são visíveis algumas estruturas de direcção N12W a N26W de pendor 44 a 78 para NE, com componente normal predominante.

As evidências geométricas e cinemáticas da família NNE-SW a NE-SW associada a mineralização no sector de Ademas não são discerníveis à escala do afloramento devido à fraca exposição deste. Contudo, com a análise do padrão cartográfico à escala 1:5000 do Serviço de Fomento Mineiro estas estruturas evidenciam cinemática esquerda predominante. Todavia, no sector de Santiago do Cacém são colocadas em evidência estruturas N20E a N50E com pendor 40 SE a sub-vertical com estriação mineral 12NE a 45NE que denunciam uma cinemática sinistrógira.

A acomodação da deformação comporta-se de forma heterogénea, devido aos contrastes reológicos das diferentes formações com o desenvolvimento mais expressivo das estruturas descritas anteriormente, nas formações mais competentes, como o membro “Dolomias em Plaquetas” da Formação de Dagorda (Figura IV.3 E). Nas litologias menos competentes, como sejam as litologias areno-conglomeráticas dos Arenitos de Silves ou os domínios basais arenosos da Formação de Dagorda, desenvolvem-se bandas de deformação onde é também evidente a partição da deformação com cinemática de desligamento dieito, com indícios de fenómenos de dissolução e cimentação. Ainda nos domínios basais arenosos da Formação de Dagorda, são visíveis bandas de desagregação que apresentam a mesma coloração esbranquiçada, associadas a fenómenos localizados de redução (Figura IV.4 D).

Atendendo à distribuição espacial entre diferentes segmentos de falha, são colocados em evidência segmentos de direcção N20W subverticais (com estruturação interna de N30°W subvertical) e em sistemas N8W a N-S subverticais (com estruturação interna de N20°W subvertical), com cinemática horizontal preponderante, com algum rejeito vertical associado visível na estruturação e deslocamento vertical da estratificação, onde se observam arranjos escalonados para SW, aos quais se associa o desenvolvimento de dispositivos estruturais distensivos (*releasing bend*), como possíveis canais preferenciais para o escoamento de fluidos, e compressivos (*restraining bend*) (Figura IV.3 E e F).

Como corolário da caracterização das meso e macro-estruturas às quais se associam os domínios mineralizados, nomeadamente estruturas subsidiárias que se desenvolvem na dependência de falhas (*e.g.* veios e fracturas), são colocadas em diferentes famílias principais de falhas com expressão cartográfica franca, por análise geométrica e cinemática da cartografia coligida e levantamentos de campo: (i) NNW-SSE, com direcções que variam entre N10°W a N26°W, com pendor sub-vertical a 70 para NE, com componente horizontal preponderante à vertical, (ii) NW-SE bem visível no sector de Fateota e Santiago do Cacém (iii) e NNE-SSW a NE-SW com componente horizontal esquerda preponderante à vertical (Figura IV.6).

IV.2.2 - HALOS DE ALTERAÇÃO

Na área em estudo é possível colocar em evidência cinco tipos de halos de alteração descritos por reacções de redução, carbonatação, oxidação, silicificação e argilização que afectam as litologias do Grupo de Silves e Complexo Vulcano-Sedimentar. É de realçar que, lateralmente, apenas os halos de redução e carbonatação se apresentam intimamente associados aos domínios mineralizados, adjacentes às zonas de falha. Por outro lado, os halos de silicificação, argilização e oxidação poderão representar a expressão vertical do *continuum* do evento metassomático.

Os contrastes mineralógicos que se observam em algumas litologias dos Arenitos de Silves e da Formação de Dagorda sendo visíveis fenómenos de redução associados, como já referido, a descontinuidades estruturais. Os arenitos e conglomerados dos Arenitos de Silves e os arenitos arcósicos da Formação de Dagorda são caracterizados por um revestimento de óxidos de ferro em torno dos clastos sob a forma de hematite. Contudo, as evidências de redução do ferro e subsequente lixiviação são essencialmente denunciadas pelos contrastes de cor, dando origem a domínios de tonalidade branca a cinzenta (Figura IV.4 A, B e C). Pontualmente, é possível observar a co-precipitação de agregados de pirite em descontinuidades estruturais que afectam os domínios areno-conglomeráticos dos Arenitos de Silves, corroborando a circulação de fluidos redutores (relativamente ricos em H₂S ?) acima inferido (*vide* V- Caracterização petrográfica em baixo), bem como a presença de esferóides reduzidos no plano de estratificação (Figura IV.4 D) das unidades pelíticas da Formação de Dagorda, denunciando um possível controlo por bactérias do processo de redução². Do ponto de vista genético, a presença dos fluidos redutores pode estar associada ao desenvolvimento de eventos de pedogénese que se observam no topo dos Arenitos de Silves e que podem permitir a redução das unidades arenosas da base da Formação de Dagorda. As unidades basais do membro Dolomias em plaquetas, que, como já descritas, apresentam condições redutoras, com preservação de matéria orgânica. Estas unidades são visíveis na antiga pedreira em Santiago do Cacém, cartograficamente adjacentes aos domínios mineralizados de Fateota³.

Na Formação de Dagorda, mais concretamente no membro “Dolomias em plaquetas”, o desenvolvimento de halos metassomáticos é controlado pelo comportamento reológico dos litótipos, sendo possível colocar em evidência o desenvolvimento em dispositivos estruturais do tipo *releasing*

²O mecanismo de redução do sulfato por bactérias, do inglês *Bacterial Sulphate Reduction* pode estar na explicação deste processo, devido ao carácter evaporítico e presença de SO₄²⁻ nestas unidades.

³ Por observação do padrão cartográfico e reconhecimento no terreno, as unidades pelíticas da Formação de Dagorda apresentam uma espessura reduzida a Sul.

bend, onde ocorre o aumento da permeabilidade efectiva do meio rochoso por brechificação hidráulica (*vide* IV.2.1 -Características de natureza estrutural), permitindo a circulação efectiva e focalizada *per ascensum* de fluidos aqua-carbónicos e oxidantes, com precipitação de carbonatos brancos e óxidos de Fe e Mn (Figura IV.4 E e F).

A progressão da reacção de carbonatação num sistema indubitavelmente dominado por sequências siliciclásticas promove, em condições alcalinas, a mobilização local de sílica no sistema, observando-se este processo ao longo de fracturas, contribuindo para a silicificação parcial ou total das sequências carbonatadas. Nos diferentes domínios carbonatados, isto é, em zonas de pedogénese carbonatada e “Dolomias em plaquetas”, bem como no Complexo Vulcano-Sedimentar, são colocados em evidência diferentes aspectos texturais de silicificação acompanhados pela precipitação de óxidos de Fe e localmente com predominância de óxidos de Mn (Figura IV.4 E e F). No Complexo Vulcano Sedimentar, a progressão do metassomatismo apresenta carácter pervasivo devido à maior reactividade química dos litótipos máficos. A alteração nestes domínios apresenta-se intimamente associada a dispositivos estruturais controlados por segmentos de falhas aparentemente escalonados, de direcção N-S; 70 E a N10W; ~ 90, e é mineralogicamente expresso pelo desenvolvimento de carbonatos brancos + óxidos de Fe e Mn de granularidade grosseira, fazendo-se acompanhar por argilas verdes + sílica microcristalina, como preenchimentos de fracturas N6E a N8W; 70E, de amígdalas e, pontualmente, substituindo piroxena (Figura IV.4 G e H).

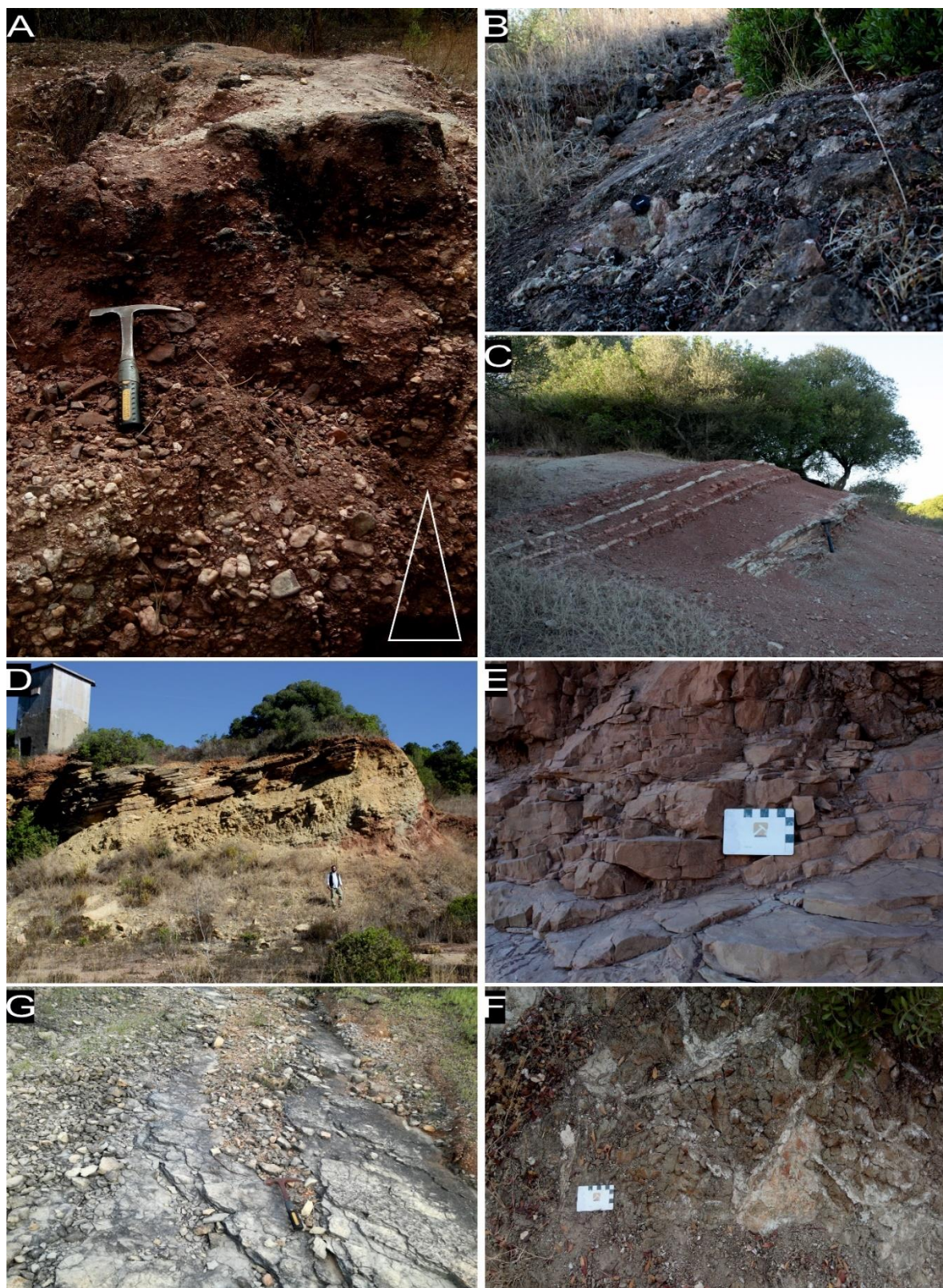
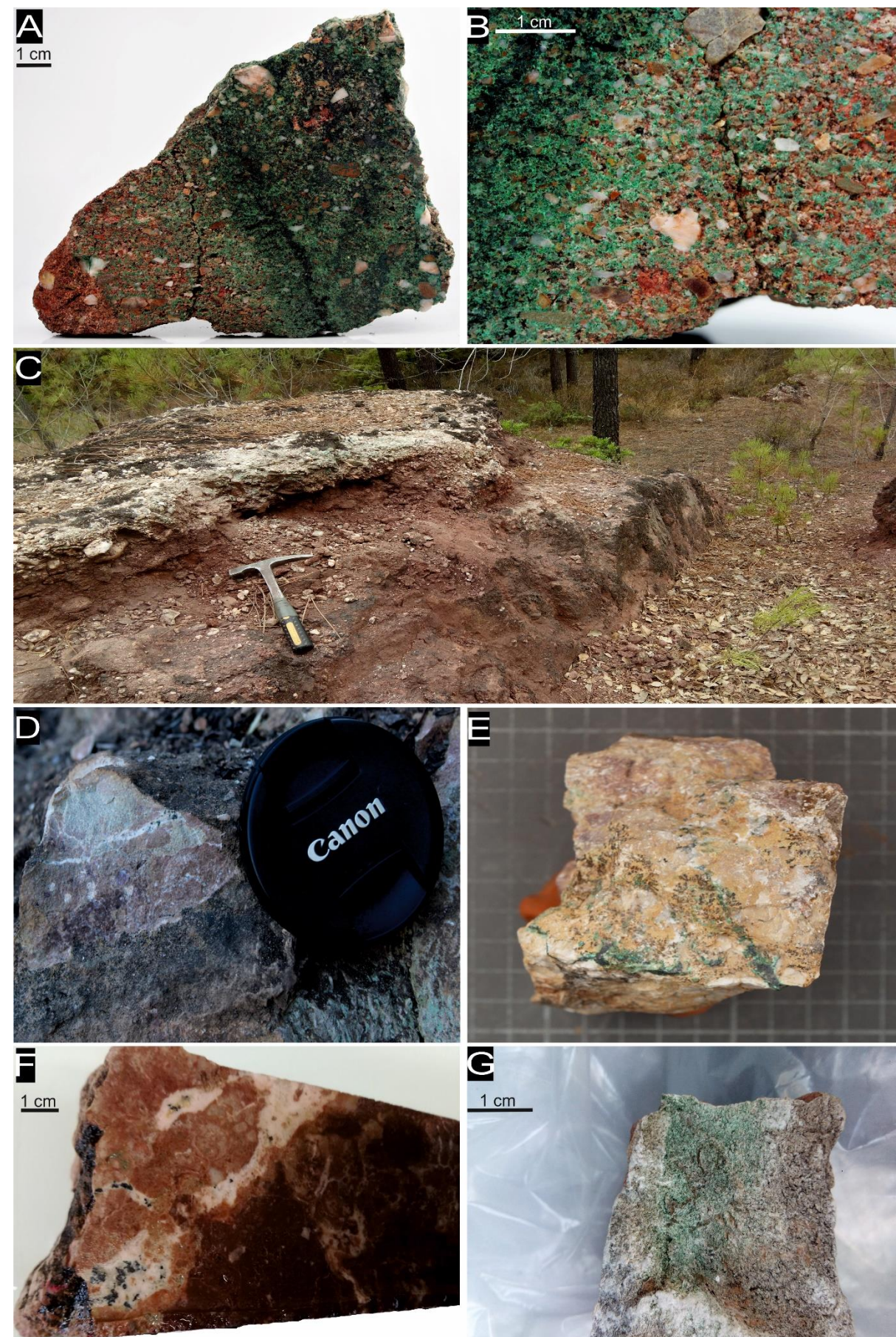


Figura IV. 1 – A- Aspecto geral dos afloramentos dos Arenitos de Silves, com variação granulométrica de termos conglomeráticos a arenosos e, pontualmente, argilosos. B- Aspecto geral dos afloramentos do paleosolo carbonatado. C- Aspecto geral dos afloramentos da Formação de Dagorda, com variações de fácies pelíticas vermelhas e verdes a fácies carbonatadas margosas com laivos de argilas verdes. D- Aspecto da transição da Formação de Dagorda para as “Dolomias em plaquetas”, com registo da transição de uma fácies mais margosa amarela, pontualmente, cinzenta (foto G) para uma fácies rosa cristalina, micrítica a microsparítica (foto E). F- Aspecto geral dos afloramentos do Complexo Vulcano-Sedimentar, com forte meteorização, onde exibem, pontualmente, disjunção esferoidal e fracturas preenchidas por calcite.



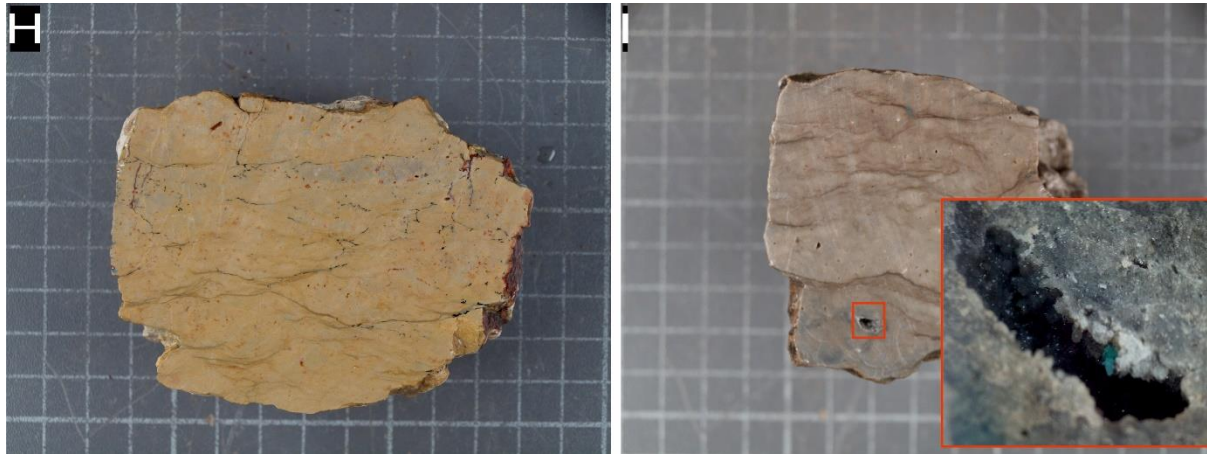


Figura IV. 2 - A- Aspecto geral da fácies heterométrica areno-conglomerática siliciclástica mineralizada, com predominância de clastos de natureza quartzosa, quartzítica e grauvaquóide e raros metapelitos, com cimento de natureza carbonatada dolomítica. Documenta a precipitação de calcocite (s.l) a substituir pirite em domínios de fracturação inter a transgranular e impregnação dos espaços matriciais, com registo de oxidação e carbonatação com o desenvolvimento de óxidos/hidróxidos de Fe e malaquite. Esta última desenvolve franjas de impregnação estratiformes controladas pela permeabilidade primária e pelo cimento dolomítico anterior (Foto B). C- Afloramento de um dos domínios mineralizados na fácies siliciclástica (sector de Fateota), onde se desenvolvem halos de redução visíveis nos domínios mais conglomeráticos e adjacentes a falhas NNW-SSW com pendor para NE. D- Afloramento do paleosolo carbonatado na mesma localização da foto B da Figura IV.1 com registo de mineralização sob a forma de preenchimentos em fracturas de calcocite (s.l).. E – Aspecto particular da fácies mineralizada do paleosolo carbonatado referente à amostra ADM-11; F- Aspecto particular da fácies mineralizada do paleosolo carbonatado referente à amostra ADM-16; G – Aspecto particular das “dolomias em plaquetas”, expondo fracturas preenchidas por carbonatos brancos e malaquite(?); H – Aspecto da fácies margosa das “dolomias em plaquetas” com wispy seams e pontuais domínios de com maior componente em matéria orgânica ; I – Aspecto da fácies cinzenta correspondente à amostra STC-12, cuja descrição se encontra presente na figura XI.3 ;

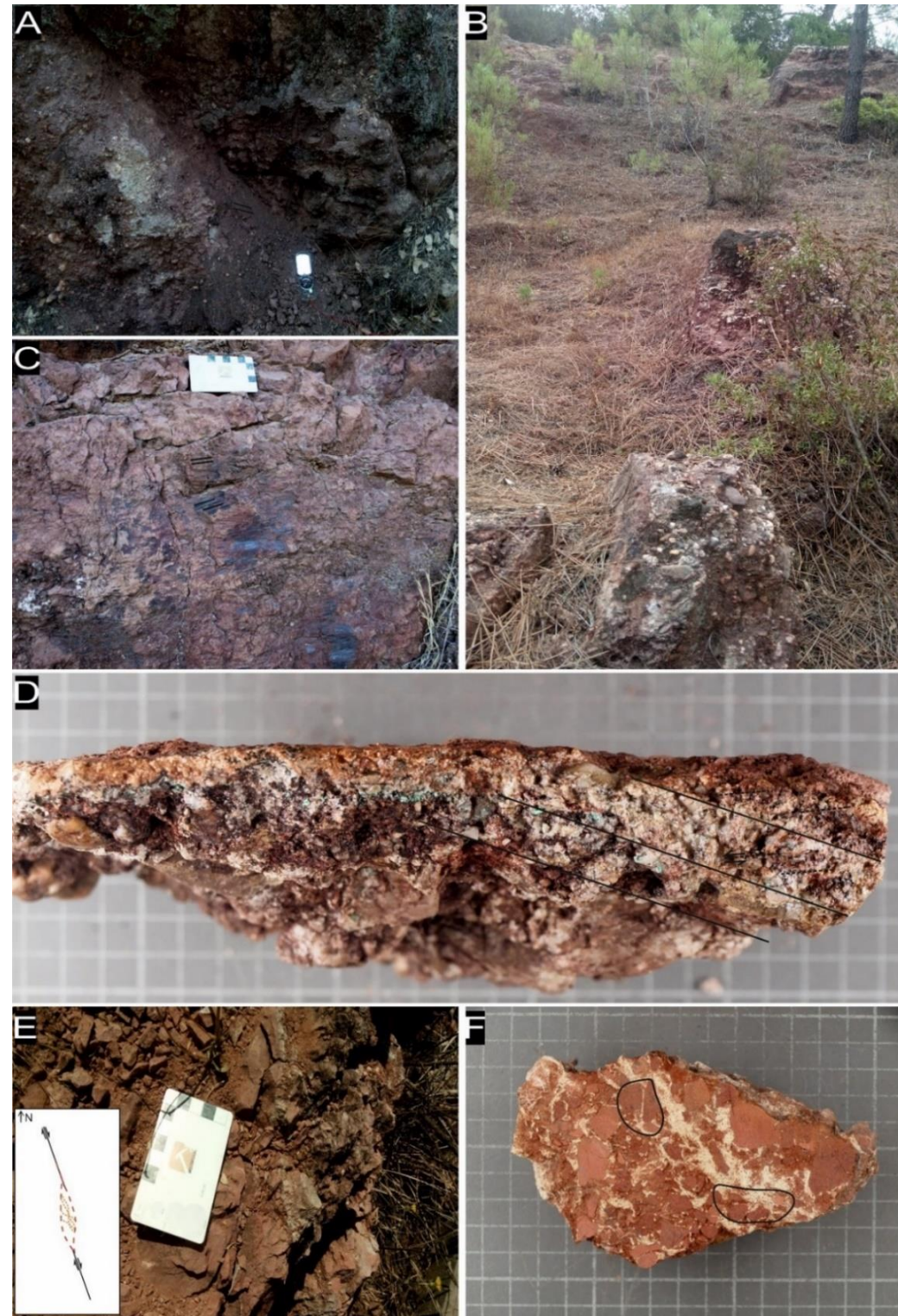


Figura IV. 3 – Fotografia A e B – Afloramento na zona de Fateota apresentando falhas NNW-SSE de cinemática de inversa direita (A – com crescimento de carbonatos evidenciando essa cinemática) e cinemática normal (B) associadas aos domínios mineralizados; Fotografia C – Estiramento mineral polifásico de óxidos de Mn (mimetizado com os traços a preto) nas “dolomias em plaquetas” em falhas de variação N8W a N-S subverticais, não sendo possível discernir a cinemática horizontal. Esta zona de falha apresenta-se como canais de escoamento preferencial de fluidos, responsável pela carbonatação, silicificação, argilização e oxidação das sequências basálticas e das “dolomias em plaquetas”; Fotografia D – Aspecto particular da zona de falha da fotografia B apresentando alguma estruturação interna com o desenvolvimento de estruturas C-S (?) mais tardias (delimitadas a preto). Contudo, são visíveis algumas caneluras no plano de falha compatíveis com cinemática normal; Fotografia E – Desenvolvimento de um dispositivo estrutural associado a falhas N30°W, formando canais de escoamento preferencial de fluido. As descontinuidades encontram-se preenchidas por calcite; Fotografia F – Aspecto particular do dispositivo estrutural da foto E, com evidências de brechificação hidráulica delimitada a preto;

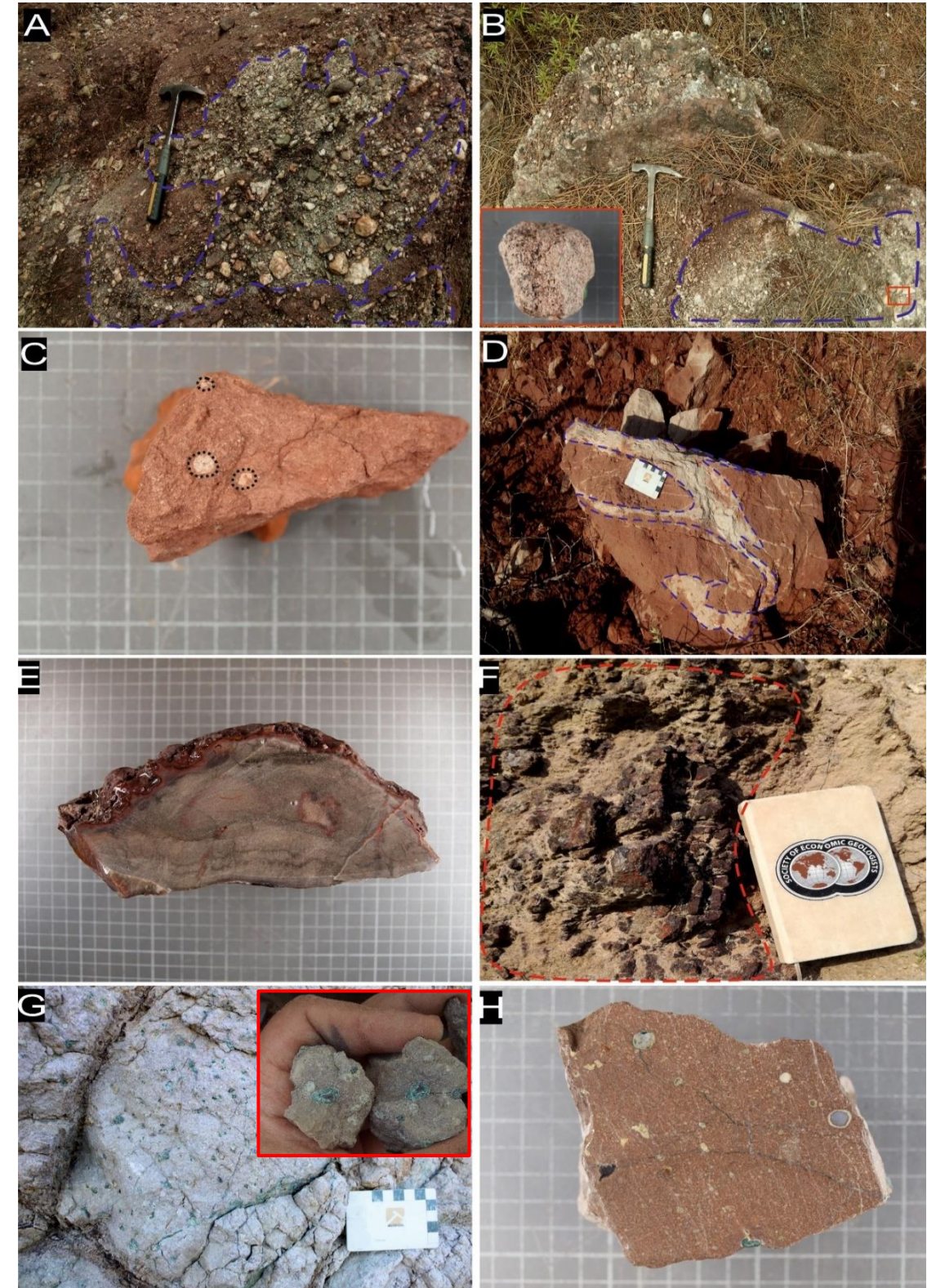


Figura IV. 4 – Fotografia A e B – Aspectos de redução da fácies siliciclástica areno-conglomerática em afloramento; Fotografia C – Esferóides de redução em fácies pelíticas da Formação de Dagorda ; Fotografia D – Aspectos de redução ao longo de fracturas e zonas de falha em fácies arenosas da base da Formação de Dagorda (não in situ); Fotografia E – Aspecto particular do membro das “dolomias em plaquetas” afectado por silicificação total e oxidação em fracturas; Fotografia F – Aspecto particular de oxidação em zonas de falha NNW-SSE a afectar as sequências basálticas do complexo vulcano-sedimentar em afloramento; Fotografia G – Aspecto particular de carbonatação e argilização das sequências basálticas do complexo vulcano-sedimentar em afloramento ; Fotografia H – Fácies do basalto do complexo vulcano-sedimentar em afloramento após corte, expondo o processo de carbonatação total da fácies e de argilização e silicificação em fracturas e amígdalas;

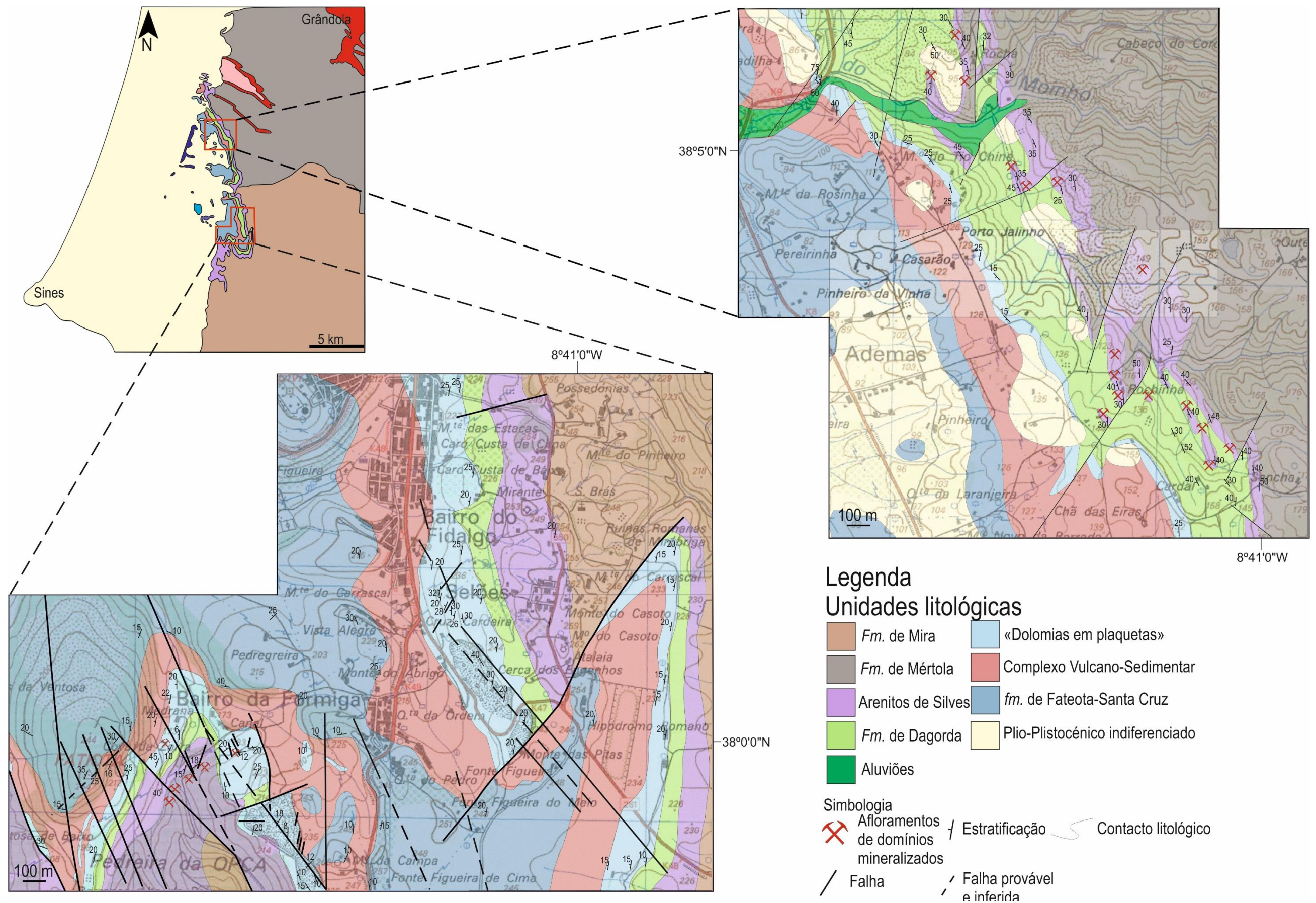


Figura IV. 5 – Adaptação do mapa geológico e de ocorrências realizado pelo Serviço de Fomento Mineiro da região de Santiago do Cacém à escala 1:5000. Aumento de escala feito apartir da adaptação do mapa geológico da região de Santiago do Cacém à escala 1:200 000 (Adaptado de Oliveira, 1984), cuja legenda se encontra na figura II.4.

CAPÍTULO V – CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA

Pretende-se, neste capítulo, caracterizar mineralógica e texturalmente os domínios mineralizados; ir-se-á adaptar a divisão pelos diferentes litótipos mineralizados colocados em evidência durante o reconhecimento de campo: as fácies siliciclásticas e as fácies carbonatadas (*e.g.* paleosolo carbonatado e “Dolomias em plaquetas”) (V.1 Litologias hospedeiras e mineralização). Para isso, foi realizada a caracterização petrográfica essencialmente microscópica, (face à reduzida granularidade) de 38 lâminas delgadas polidas com recurso ao microscópio óptico de luz transmitida e reflectida, das quais 13 foram, complementarmente, caracterizadas com microscópio electrónico dada a reduzida granularidade de algumas fases minerais ou arranjos texturais. Procedeu-se, igualmente, à caracterização dos diferentes halos metassomáticos colocados em evidência durante o reconhecimento de campo (V.2 – Halos de alteração). Destaca-se a caracterização microscópica das fácies siliciclásticas dos Arenitos de Silves da zona de Fateota tipificadas pelo desenrubescimento adjacente às ocorrências de Cu. As fácies vulcânicas da CAMP ou as carbonatadas (“Dolomias em plaquetas”) da Formação de Dagorda também registam alterações metassomáticas e foram, por isso, alvo de caracterização, embora não se encontrem adjacentes a mineralizações, tanto quanto foi possível observar durante o reconhecimento de campo.

V.1 – LITOLOGIAS HOSPEDEIRAS E MINERALIZAÇÃO

V.1.1 - FÁCIES SILICICLÁSTICAS

O estudo microscópico deste subconjunto de litologias que compõem os Arenitos de Silves corroborou as observações macroscópicas executadas com recurso à lupa binocular. Trata-se de fácies siliciclásticas polimíticas, com litoclastos de quartzito, quartzovaques, grauvaques, cherte (?), metapelitos e quartzo. Estas fácies apresentam má calibração (clastos de dimensões que vão de silte a conglomerado) e baixo rolamento (angulosos a sub-rolados), para além de elevado grau de compactação denunciado por indentação e suturação nos contactos entre os clastos siliciosos. No que diz respeito à matriz, esta é essencialmente constituída por quartzo de granularidade muito fina, micrométrica. Observa-se, igualmente, como mineralogia acessória: (i) monazite \pm zircão (ii) clorite vermicular (com tintas de birrefringência anómalas azuis) que se justapõe aos mineraloclastos de quartzo e (iii) feldspato potássico nas imediações dos litoclastos de grauvaque, resultantes da fragmentação mecânica destes e (iv) agregados muito finos de mica branca e minerais de argila, resultantes da alteração dos feldspatos potássicos. Em termos texturais os clastos de quartzito apresentam texturas de deformação como suturação e extinção ondulante, arranjos poligonais e fitas de deformação associados à deformação dos terrenos de onde são provenientes. A cimentação destas litologias deu-se originalmente em condições oxidantes com deposição de óxidos/hidróxidos de ferro que origina o enrubescimento característico desta fácies e, posteriormente, de natureza carbonatada dolomítica com corrosão parcial dos clastos quando estes não se encontram envolvidos por óxidos/hidróxidos de ferro. O exame microestrutural permite descrever a presença de planos de movimento com subgranulação dos clastos siliciosos e rejeito nos clastos metapelíticos (Figura V.4 B). Nesta fácies, a fracturação intergranular assume particular importância na precipitação das fases minerais descritas de seguida (Figura V.4 A).

No que se refere aos estágios deposicionais mineralizantes, está documentado um primeiro evento que antecede a mineralização o qual se inicia após o aumento de permeabilidade secundária condicionado pela propagação dos planos de movimento anteriormente documentados e possibilitando a precipitação inicial de pirite I (Figura VI.4 C). Posteriormente, o primeiro evento mineralizante surge na dependência da alteração e substituição da pirite por calcocite, observando-se o desenvolvimento de pseudomorfoses parciais de hematite após pirite (. A djurleite surge na dependência da alteração da calcocite e representa a fase mineral sulfureta mais abundante, ocorrendo maioritariamente como

preenchimentos/disseminações dos vazios matriciais e, localmente, nos domínios de fractura, como agregados semi-macços, com grãos anédricos de dimensões micrométricas a milimétricas (*ca* 1 mm máximo), parcialmente fracturados e dissolvidos (Figura V.4 C e D). Estes grãos revelam com alguma frequência intercrescimentos de agregados anédricos de barite, por vezes com textura brechóide (Figura VI.4 E). Identificaram-se intercrescimentos de digenite juntamente com a calcocite/djurleite, apresentando, pontualmente, aspectos texturais de relação dúbia entre intercrescimento ou substituição (Figura VI.4 F). Observa-se um contínuo da alteração por oxidação das fases minerais anteriormente descritas resultando na substituição de digenite por spionkopite/yarrowite, que se dispõem em agregados finos com um arranjo em roseta nos bordos da digenite, ocorrendo, posteriormente, a transformação em covelite⁴ frequentemente disposta em agregados grosseiros parcialmente fracturados segundo a clivagem {0001}; representa a última fase sulfuretada a formar-se no evento mineralizante (Figura VI.4 F e G). Como vem a ser referido, a contínua oxidação do sistema gera instabilidade química dos sulfuretos concorrendo para a alteração sucessiva das diferentes fases, sendo visível no traçado irregular que apresentam; este processo culmina na deposição de goethite e posteriormente malaquite. Nos domínios adjacentes às fracturas mineralizadas verifica-se diminuição da permeabilidade primária por predominância da cimentação dolomítica primária (?), onde a malaquite e calcite não se mostram como cimento da fácies, mas selam (micro-)fracturas transgranulares; este aumento de permeabilidade secundária assume particular notoriedade na brechificação dos mineraloclastos e litoclastos siliciosos, bem como das fases sulfuretadas e sulfatadas anteriormente descritas (Figura V.4 H).

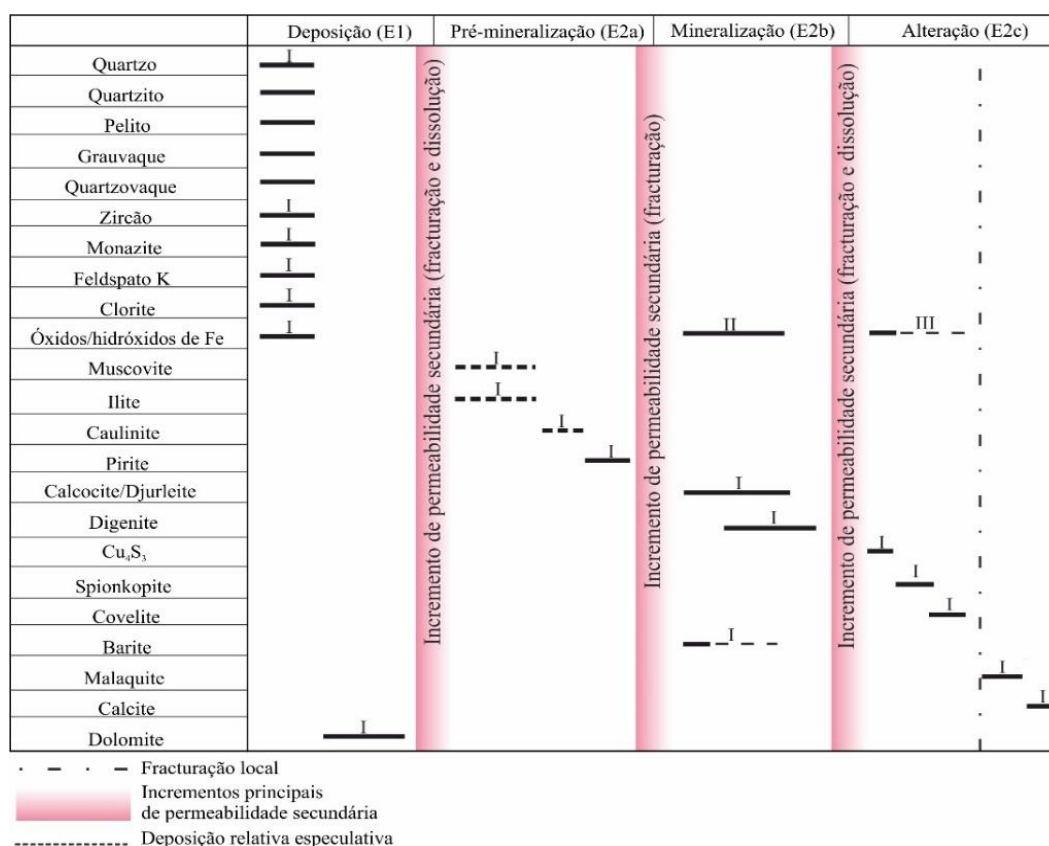


Figura V. 1 – Quadro paragenético para as fácies siliciclásticas que inclui os estádios associados ao processo de deposição e diagénese (?) (E1) e a subdivisão do estádio de mineralização (E2), com definição de um sub-estádio de pré-mineralização

⁴ Foi observado e consequentemente analisado um sulfureto de cobre não reconhecido pela IMA (Cu₄S₃) resultante de um processo de substituição após digenite que se encontra a ser substituído por covelite

V.1.2 - FÁCIES CARBONATADAS

V.1.2.1 – PALEOSOLO CARBONATADO

A caracterização microscópica do paleosolo carbonatado foi feita com recurso a 7 lâminas delgadas polidas as quais colocam em evidência variabilidade significativa ao nível dos elementos figurados não carbonatados, onde são visíveis exemplos extremamente ricos em clastos de quartzo/quartzito e raros mineraloclastos de feldspato potássico de granularidade média e anédricos; clastos de quartzo/quartzito apresentam bordos parcialmente dissolvidos e alguma fracturação (Figura V.6 A e C). A matriz é de granularidade fina micrítica a microsparítica constituída por calcite Ia e dolomite Ia, onde pontualmente são visíveis frentes de dolomitização, com óxidos de Fe a bordejar os romboedros de dolomite (Figura V.6 E). Em termos texturais esta fácies apresenta aspectos resultantes de pedogénese e pedoturbação associados (i) ao desenvolvimento de sistemas radiculares, (ii) ao desenvolvimento de nódulos (iii) texturas de brechificação e fracturação *circum*-granular resultante de exposição subaérea e (iv) desenvolvimento de domínios laminares de porosidade bastante reduzida e textura micrítica (*hardpan* (?)) com raros *bird-eyes* (Figura V.6 B, F, G e H). Os eventos de fracturação e brechificação gerados pelos processos descritos anteriormente apresentam preenchimentos mineralógicos distintos de calcite Ib e dolomite Ib. Observam-se domínios de porosidade secundária constituídos por pequenas cavidades com agregados euédricos de dolomite Ib, dolomite Fe I e caulinite de granularidade fina (Figura V.6 D); as fracturas geradas são igualmente colmatadas por caulinite de granularidade fina e, pontualmente, sílica microcristalina. Formalmente, estas fácies podem ser classificadas, segundo a classificação de Folk (1959, 1962) e Dunham (1962), como calcários intramicríticos *mudstone* a *wackstone*

O primeiro estágio deposicional mineralizante desenvolve-se após incremento de permeabilidade secundária através de (micro-)fracturação e apresenta carácter textural essencialmente descrito por texturas em atol (Figura V.7 G, H, I e N) e raramente como selagem total das (micro-) fracturas (Figura V.7 A, B, C e F). A deposição de sulfuretos é menos abundante em comparação com o que se observa nas fácies siliciclásticas. Inicia-se com a deposição de calcopirite, presente como relíquias lamelares com distribuição errática no seio de bornite e, posteriormente por substituição, calcocite (?), djurleite e digenite (Figura V.7 D). A bornite apresenta texturas “em chama” no seio da digenite e na bordadura de djurleite (Figura V.7 D e I) e, no seio desta, texturas gráficas⁵ (Figura V.7 J). A djurleite representa a fase que se desenvolve por substituição posteriormente à bornite (não tendo sido identificada a presença de calcocite) e apresenta-se inicialmente como grãos anédricos de granularidade grosseira (~ 500 µm máximo), com uma disposição em ilha no seio das fracturas e, tardiamente, como pequenos grãos anédricos de granularidade fina representando relíquias dos processos de substituição. Frequentemente, observa-se uma fase de Cu-Co-Ni-S⁶ não identificada de textura nodular e granularidade fina (< 10 µm) no seio da bornite e da digenite (Figura V.7 G e H), continuando preservada até à precipitação de malaquite Ib (aqui apresentando dimensões muito mais reduzidas); dada a falta de relações de corte com a calcopirite não foi possível enquadrar a sua posição relativa nas etapas iniciais do quadro paragenético. Destaca-se, igualmente, a precipitação de esfalerite anédrica de dimensões reduzidas (< 50 µm) que aparenta ser tardia relativamente à precipitação de digenite dada a sua presença na bordadura, circundada por uma orla de dimensões reduzidas de digenite seguida da precipitação de covelite (Figura V.7 G e H). Ao contrário da fácies siliciclástica em que a fase dominante era a djurleite, a digenite representa a fase mais abundante nesta fácies sendo a última fase mineral do evento mineralizante (E2a) a depositar-se. Segue-se o desenvolvimento de um cortejo mineralógico resultante de substituição (E2b) por meio

⁵ O termo gráfica é aqui aplicado em sentido morfológico, não existindo evidências suficientes para subscrever a conotação genética (intercrescimento) normalmente associada a este tipo de textura.

⁶ Dada a fina granularidade e o carácter fortemente alterado desta fase, não foi possível obter análises quantitativas robustas que permitissem a sua identificação.

de fracturação dos sulfuretos de Cu anteriormente descritos. Este estágio é documentado pela deposição de spionkopite/yarrowite, de granularidade fina e disposição em roseta na bordadura da digenite como anteriormente referido na fácies siliciclástica, ocorrendo posteriormente a deposição de covelite⁷ em agregados grosseiros fracturados segundo a clivagem {0001}. A presença de barite nestas fácies é menos comum comparativamente com a fácies siliciclásticas, verificando-se o desenvolvimento de duas gerações com a deposição de: (i) agregados cristalinos grosseiros (*ca* 1 mm de alongamento máximo) *quasi* euédricos (Figura V.7 K e L) e (ii) grãos subesféricos de granularidade mais fina (*ca* 40 µm) adjacentes à djurleite (Figura V.7 M). Concomitante com a segunda geração de barite também é visível a precipitação de anidrite e monazite anédrica, ambas de dimensões reduzidas (<100 µm e <10 µm, respectivamente), e de malaquite, essencialmente confinado à alteração dos agregados poliminerálicos (*e.g.* malaquite Ib) (Figura V.7 D, G e N), ou por reacção do fluido mineralizante com a rocha encaixante carbonatada nas etapas iniciais do processo mineralizante, quando a mineralização compreende a selagem total da fractura (*e.g.* malaquite Ia) (Figura V.7 B e C); localmente, são visíveis fenómenos de (micro-)fracturação com deposição de goethite (Figura V.7 D e J), anteriores à selagem final das fracturas com precipitação de dolomite II e dolomite rica em Fe II (esta adjacente aos sulfuretos e à barite I) (Figura V.7 J, K, L, O e P). Tardamente é visível um novo evento de fracturação com a precipitação de calcite II.

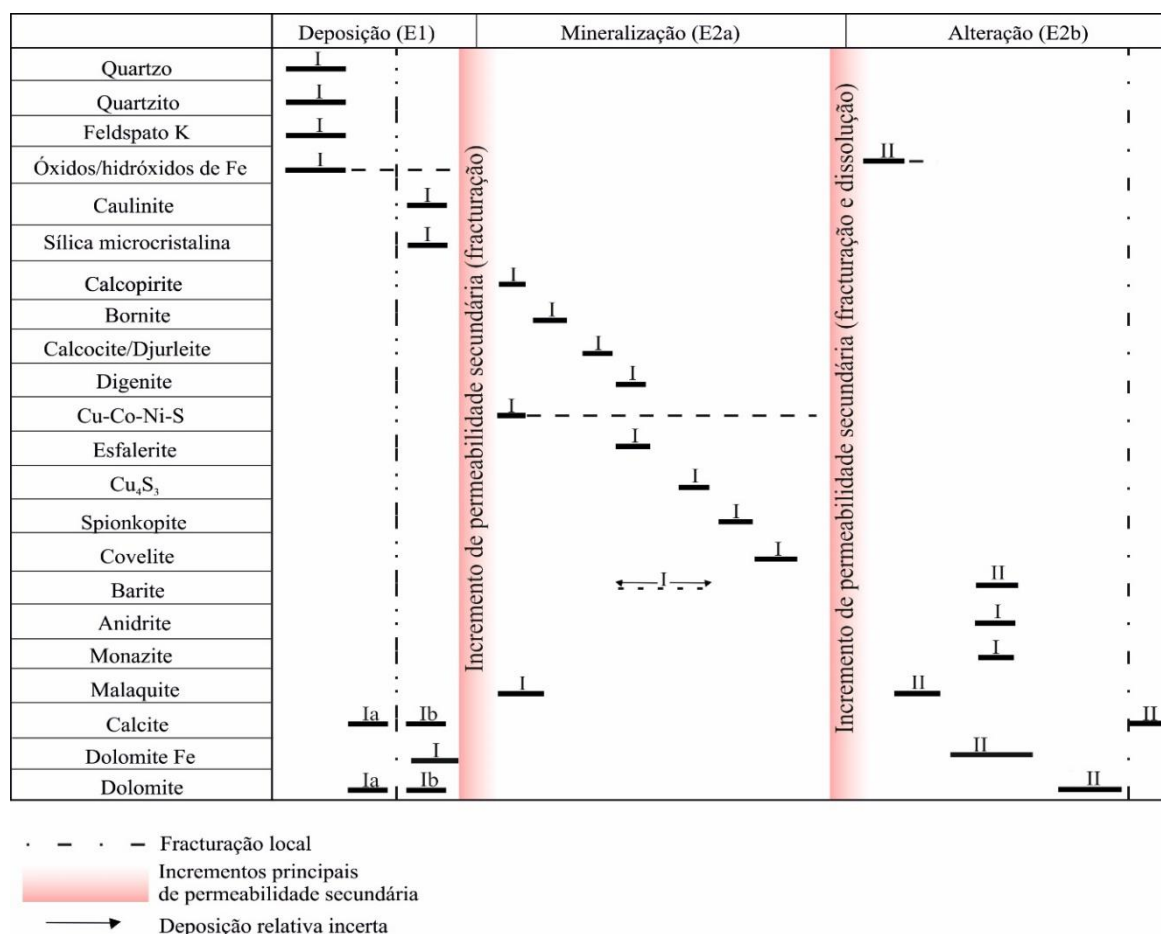


Figura V.2 – Quadro paragenético para o paleosolo carbonatado que inclui a primeira etapa de deposição diz respeito ao processo de quimiogénese (*s.s.*) da vasa carbonatada, seguida do estágio de mineralização.

⁷ Foi identificada a mesma fase cuprífera descrita na fácies siliciclástica – Cu₄S₃.

V.1.2.2 – “DOLOMIAS EM PLAQUETAS”

O estudo petrográfico desta unidade carbonatada permite colocar em evidência a presença de dolomite rica em Fe, sparítica de tonalidade castanha avermelhada com arranjos poligonais, com registo de processos de dissolução e reprecipitação de carbonatos grosseiros (figura V.9 B), estes mais límpidos e sem Fe, associados ao desenvolvimento de *bird-eyes*. Observa-se a deposição de fases opacas nos espaços intersticiais e disseminação associada, também esta responsável pela dissolução e reprecipitação. Uma das características registadas é a presença de vários domínios de dissolução sob pressão (*e.g. wispy seams*) com um resíduo de óxidos/hidróxidos de Fe (figura V.9 A); regista-se a presença de uma fracturação sem precipitados, *grosso modo*, paralela aos *wispy seams*, não apresentando qualquer relação com a mineralização apresentada de seguida. As fases opacas anteriormente mencionadas nos espaços intersticiais representam o desenvolvimento de pirite framboidal, posteriormente pseudomorfizada total ou parcialmente por óxidos/hidróxidos de Fe, assumindo particular notoriedade quando associado aos domínios de dissolução sob pressão (Figura V.8 A e B). Observam-se ainda disseminações de marcassite em agregados prismáticos de granularidade fina a grosseira onde se regista um evento de (micro-)fracturação transgranular e o mesmo processo de pseudomorfismo por óxidos/hidróxidos de ferro já observado na pirite, também aqui espacialmente associado aos domínios de dissolução sob pressão (Figura V.8 C). Uma vez que apenas se observou a presença de marcassite numa lâmina e sem qualquer relação textural com outras fases sulfuretadas, especula-se que a sua deposição seja contemporânea do evento mineralizante, pelos conteúdos em metais base (*e.g.* Cu, Zn e Pb) que apresenta (*vide* VI – Química mineral). A confirmar-se esta hipótese, seria possível afirmar que o pseudomorfismo e (micro) fracturação transgranular de óxidos de Fe resultante da dissolução sob pressão (*i.e.* por compactação) é posterior à mineralização. Como descrito para o paleosolo carbonatado, ocorre também aqui o desenvolvimento de um agregado poliminerálico caracterizado pela deposição inicial da fase Cu-Co-Ni-S (Figura V.8 D, E e F) em pequenas massas *quasi* nodulares, seguida de brechificação e precipitação de digenite. À semelhança do paleosolo carbonatado ocorre igualmente a deposição de esfalerite, que aparenta ser tardia relativamente à precipitação de digenite dada a sua presença apenas nos domínios de bordadura, mas circundada por uma orla de dimensões reduzidas de digenite como descrito anteriormente (Figura V.8 D e E). Por oxidação do sistema observa-se, igualmente, a substituição de digenite por covelite de granularidade fina nos domínios de bordadura. A última fase mineral a depositar-se no estágio mineralizante compreende a disseminação de galena de granularidade fina sobre as fases anteriormente descritas (Figura V.8 E).

V.2 - HALOS DE ALTERAÇÃO

V.2.1 - FÁCIES SILICICLÁSTICAS

Esta fácies microconglomerática apresenta má calibração, com clastos da dimensão dos siltes a areias e clastos sub-angulosos de composição siliciosa poligénica, essencialmente quartzosa e grauvaquóide, *grosso modo* suportado pela matriz, embora visíveis alguns domínios de suporte pelos clastos. Pontualmente, o quartzo apresenta orlas de crescimento irregulares de quartzo autigénico, associadas à sericitização do feldspato visível no seio dos clastos de grauvaque. Por sua vez, a matriz é composta por minerais do grupo das argilas (*e.g.* caulinite) e em menor abundância as micas brancas que resultam da alteração dos feldspatos e apresentando como mineralogia acessória zircão \pm monazite, esta última com evidências de corrosão (Anexo I, figura XI.2). É de realçar a ausência de cimento carbonatado e o desenrusbecimento, sugerindo a hipótese de estar associado ao processo de pré-mineralização e à formação da pirite I descrita em VI.1.1 – Fácies siliciclásticas.

V.2.2 - FÁCIES CARBONATADAS

Este sub-conjunto de amostras representam dolomias micríticas a microsparíticas e registam um conjunto de alterações mineralógicas e texturais com preenchimentos de dolomite e ou calcite de granularidade fina a grosseira e de quartzo euédrico de granularidade grosseira em fracturas. O preenchimento silicioso das fracturas concorre em última instância para a silicificação total das dolomias, com a precipitação concomitante de óxidos/hidróxidos de Fe de granularidade fina (Anexo I - Figura XI.3 A e B).

V.2.3 - FÁCIES VULCÂNICA

O estudo microscópico desta fácies revelou tratar-se de um basalto de textura micro-fanerítica, sub-óftica, inequigranular, de granularidade fina a média, localmente amigdalóide (1,5 a 4 mm) (Anexo I - Figura XI.3 C,D e E). A mineralogia principal é composta por plagioclase e augite de granularidade fina a grosseira, que se apresentam como fenocristais subédricos a euédricos e anédricos parcialmente corroídas, respectivamente. A matriz desta fácies é composta por agregados finos de plagioclase e augite onde fazendo-se acompanhar por fases minerais submicroscópicas dispersas na matriz, nomeadamente, ilmenite. A microscopia electrónica de alta resolução permitiu identificar agregados de calcite e esmectite, os quais conferem cor amarelada à rocha. As amígdalas apresentam preenchimento essencialmente silicioso microcristalino de hábito radial (calcedónia(?)) e, pontualmente, ferroaluminoceladonite. A fracturação existente é polifásica e as fracturas geradas são seladas por diferentes precipitados minerais à semelhança do que se observa nas vesículas. A precipitação inicial compreende a deposição de sílica seguida de crescimentos epitáxicos de ferroaluminoceladonite, seguida de reabertura das fracturas e precipitação de calcite. Esta precipitação tardia de calcite é responsável pela carbonatação pervasiva da rocha visível nos domínios matriciais.

	Deposição (E1)	Mineralização (E2a)	Alteração (E2b)
Dolomite	I	II	
Pirite	I		
Marcasite		I	
Digenite		I	
Cu-Co-Ni-S		I	
Covelite		I	
Esfalerite		I	
Galena			I
Óxidos/hidróxidos de Fe			I



 Incrementos principais de permeabilidade secundária
 Deposição relativa incerta

Figura V. 3 – Quadro paragenético para a fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas” que inclui as três etapas principais. A primeira etapa de deposição diz respeito ao processo de quimiogénese da vasa carbonatada dolomítica (Dol I) contemporânea do evento de piritização framboidal; a segunda etapa de deposição compreende o processo mineralizante principal com as fases minerais expostas em cima, associada a processos acoplados de dissolução/reprecipitação de Dol II; a terceira etapa de deposição compreende o processo de oxidação dos sulfuretos de Cu e sulfuretos de Fe, com registo de pseudomorfos de óxidos/hidróxidos de Fe após pirite e marcassite.

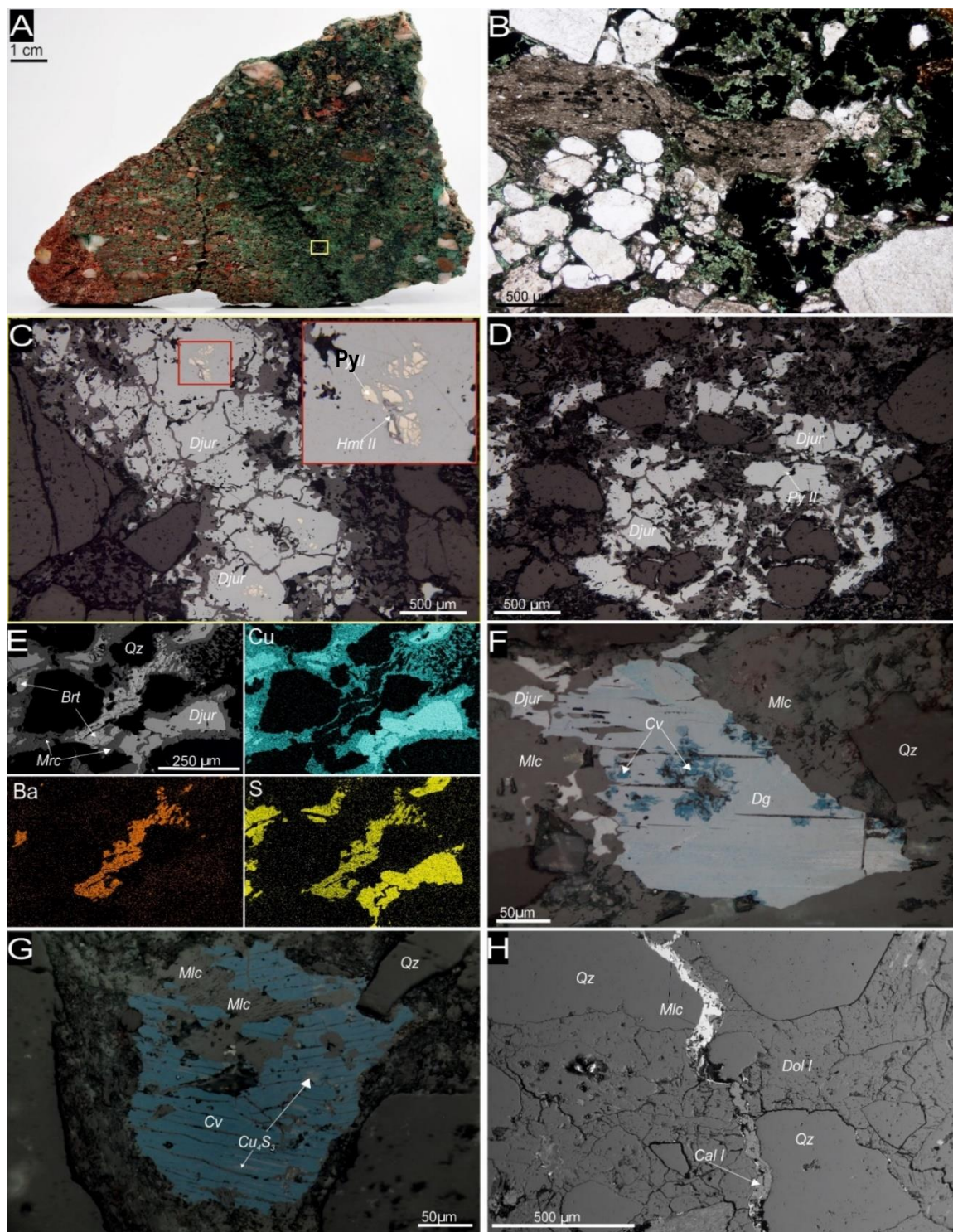


Figura V. 4 Fotografia A – Descrição presente na figura IV.2 A, sendo esta amostra novamente apresentada para efeitos de conexão entre o reconhecimento de campo e a caracterização petrográfica. Fotomicrografia B (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) - Aspecto textural de deformação dúctil-frágil afectar um clasto de um metapelite, com brechificação dos clastos siliciosos contíguos, interpretado como estando associada à abertura de espaço, com o desenvolvimento de condutas preferenciais para a circulação de fluidos metalíferos com a precipitação de sulfuretos de Cu (s.l.) e posterior alteração para malaquite; Fotomicrografias C e D (10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida, nicóis paralelos) – Aspecto característico da precipitação de djurleite em domínios de fracturação intergranular e disseminação matricial a substituir pirite, com evidências de pseudomorfs de hematite após pirite. Imagem E – Imagem de electrões retrodifundidos e mapas composicionais a denotar os intercrescimentos de barite com a djurleite, anteriores à malaquitização; Fotomicrografia F e G (10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida, nicóis paralelos)- Aspectos mineralógicos e texturais associados à transformação por substituição, por intermédio de oxidação das fases minerais do sistema $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuS}$, culminando na substituição total por covelite (fotomicrografia G) anterior ao processo de malaquitização; Imagem H – Imagem de electrões retrodifundidos a denotar o carácter de fracturação do processo de carbonatação mais tardio, responsável pela precipitação de malaquite + calcite.

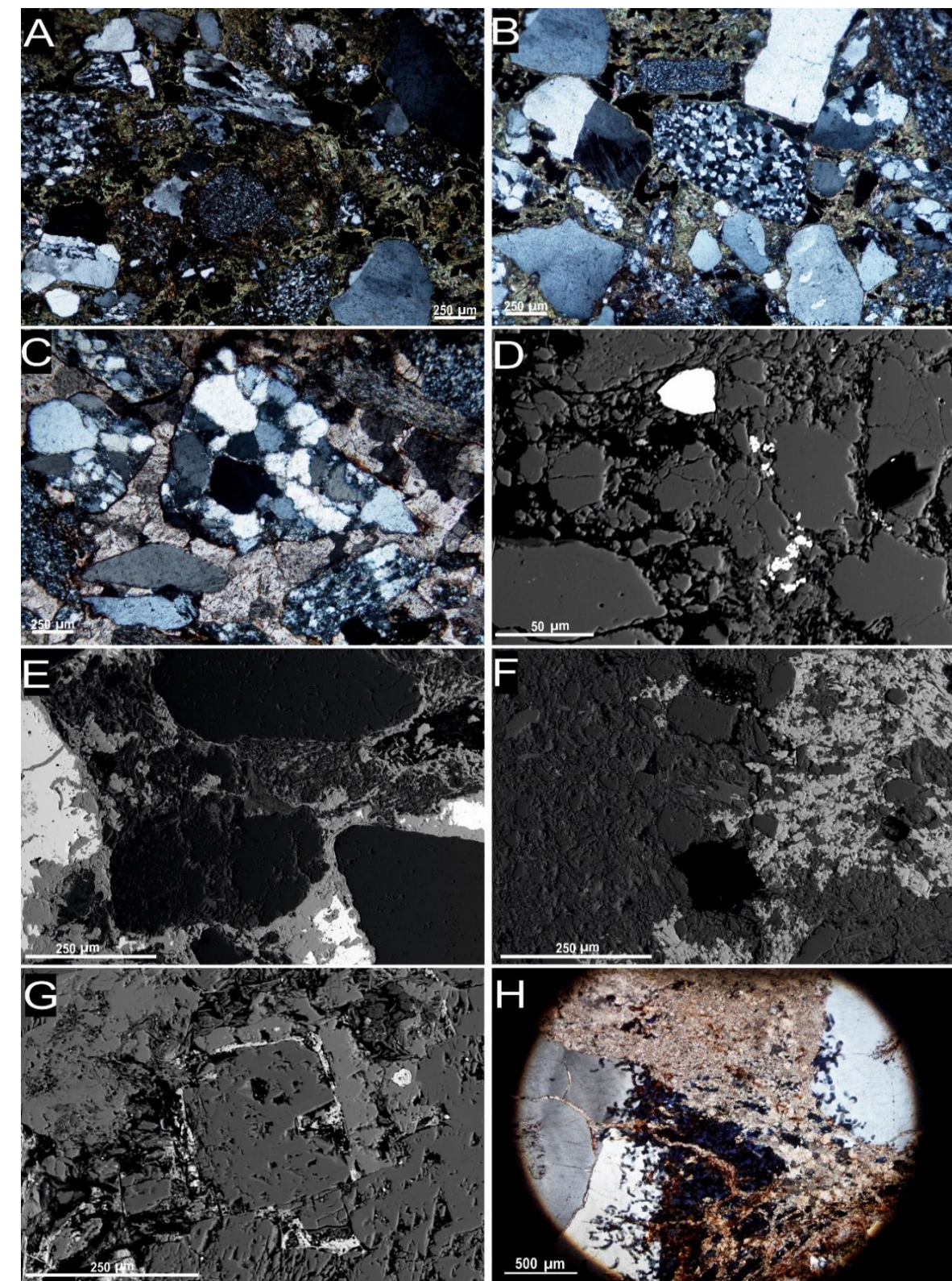


Figura V. 5 Fotomicrografias A, B e C (10x ocular, 40x objectiva; luz transmitida, nicóis cruzados) – Aspecto geral da fracção clástica siliciosa da fácies siliciclástica mineralizada, com predomínio de quartzo, quartzito e grauvaque (suportada pelos clastos), com registo de texturas de deformação herdadas dos terrenos tectono-metamórficos de onde provém. Imagem D – Imagem de electrões retrodifundidos da mineralogia secundária acessória de zircão e monazite na matriz da fácies siliciclástica. Imagens E e F – Imagens de electrões retrodifundidos destacando a componente matricial argilosa (caulinite) resultante da alteração dos feldspatos potássicos. Imagem G – Imagem de electrões retrodifundidos do cimento carbonatado primário dolomítico da fácies siliciclástica, parcialmente desdolomitizado (?), com posterior precipitação de óxidos/hidróxidos de Fe oxidação e carbonatos secundários calcíticos como cimento secundário. Fotomicrografia H (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis cruzados) – Clorite vermicular com tintas anómalas azúis, compreendendo parte da matriz argilosa da fácies siliciclástica.

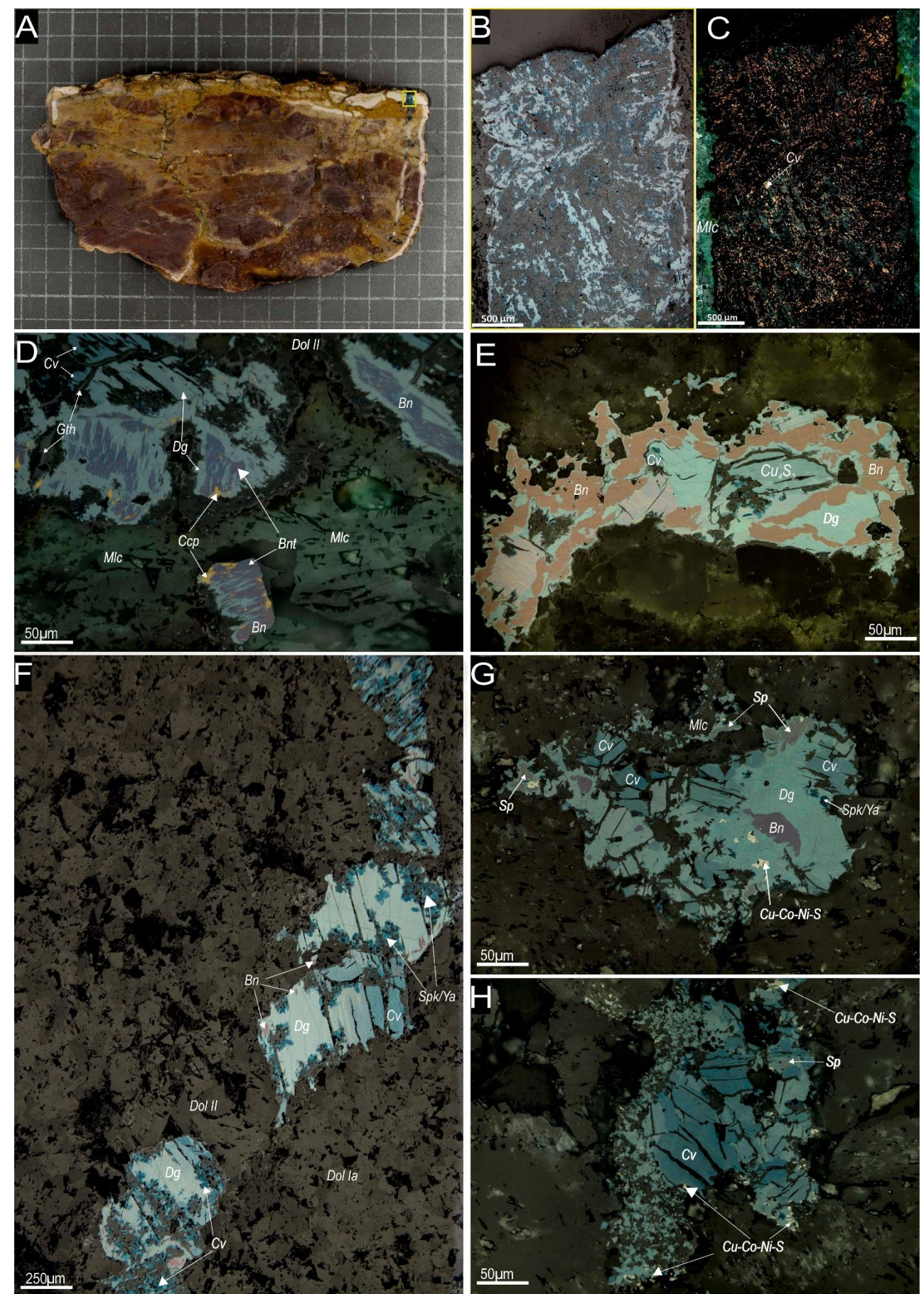
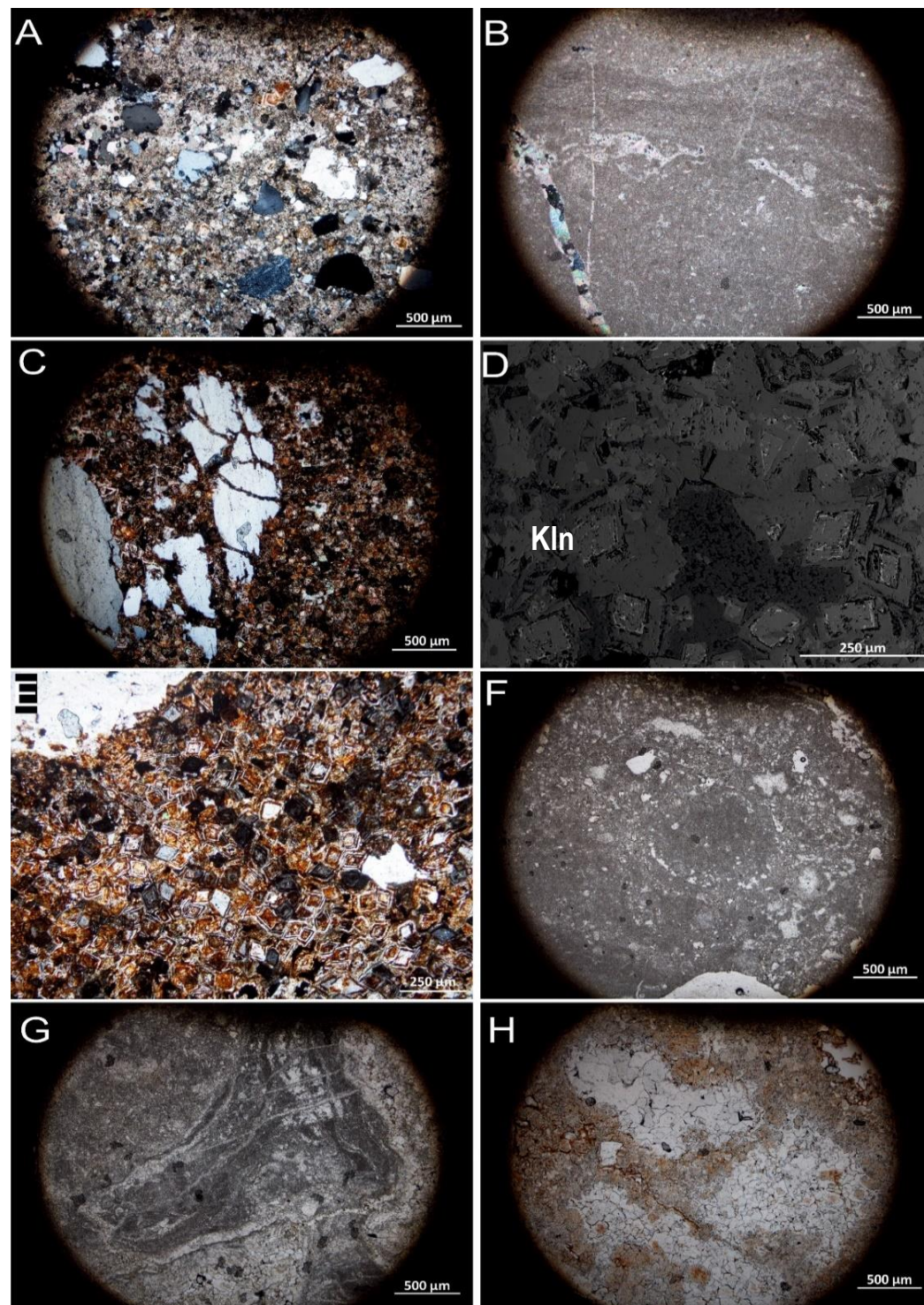


Figura V. 6 – Fotomicrografia A (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis cruzados) – Aspecto textural da fácies do paleosolo carbonatado com uma componente siliciclástica quartzosa e quartzítica; Fotomicrografia B (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis cruzados)- Aspecto da matriz micrítica do paleosolo carbonatado (hard pan?) a denotar o desenvolvimento de fenestras laminares, denunciando exposição sub-aérea, posteriormente afectado por fracturação tardia igualmente preenchida por carbonato; Fotomicrografia C (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis cruzados) – Aspecto particular da dissolução e fracturação dos clastos siliciosos, por intermédio do processo de carbonatação conducente ao desenvolvimento do paleosolo carbonatado; Imagem D- Imagem de electrões retrodifundidos na matriz do paleosolo carbonatado, denotando um processo de dolomitização secundário parcial (responsável pela variação de tonalidades que se observa), bem como pela criação de porosidade secundária, posteriormente colmatada por caulinite; Fotomicrografia E (10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos)- Aspecto particular da matriz do paleosolo carbonatado apresentando um processo de dolomitização secundário total, adjacente a zonas de fracturação intensa (amostra ADM-9); Fotomicrografia F (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) – Processo de nodulação numa vasa micrítica, com fracturação circum-granular colmatada por sparite, denunciando a exposição sub-aérea e o desenvolvimento de um paleosolo carbonatado; Fotomicrografia G (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) – Aspecto particular da matriz do paleosolo carbonatado interpretado como o desenvolvimento de rizoconcreções; Fotomicrografia H (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) - Desenvolvimento de brechificação in situ devido à exposição sub-aérea e conectividade entre os fenestras.

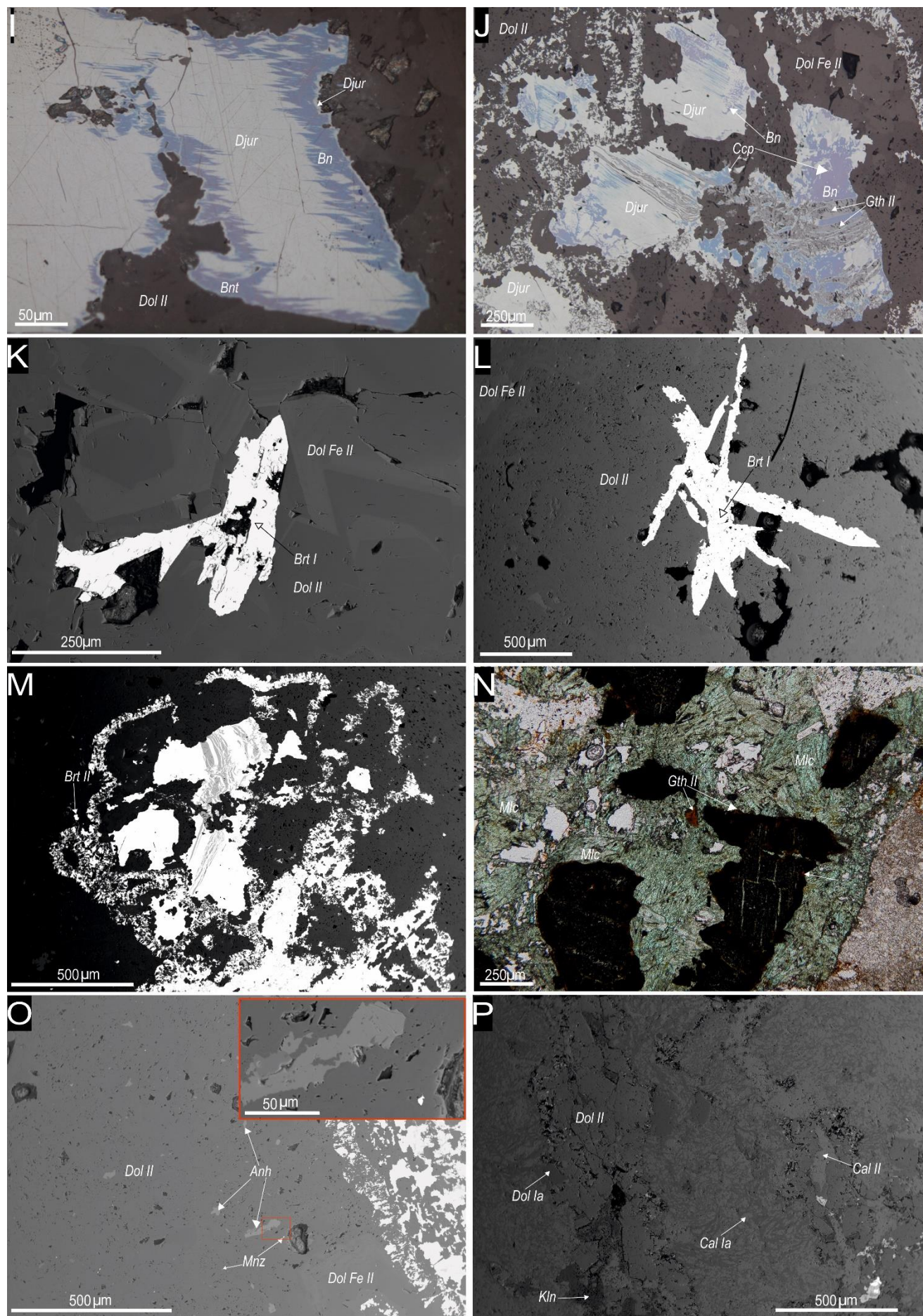


Figura V. 7 – Fotografia A – Descrição no anexo XI correspondente à amostra ADM-11; Fotomicrografia B (10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida, nicóis paralelos) e Fotomicrografia C (10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida, nicóis cruzados) – Aspecto geral das fracturas mineralizadas no paleosolo carbonatado, preenchidas inicialmente por sulfuretos da série Cu_2S - CuS e, subsequentemente, precipitação de malaquite associada à alteração desses mesmo sulfuretos; Fotomicrografia D e E (10x ocular, 40x objectiva; reflectida, nicóis paralelos) – Pormenores dos processos de alteração das fases minerais da série Cu_2S - CuS , com relíquias de bornite após calcopirite. Apresenta igualmente evidências da alteração dos sulfuretos por oxidação responsável pela precipitação de GthII e carbonatação responsável pela precipitação de malaquite e Dol II; Fotomicrografia F, G, H, I e J – Diferentes aspectos texturais de substituição e na sequência de deposição ao longo das fractura, como preenchimento quasi total da fractura (F) ou pequenas relíquias com textura em ilha no seio da fractura; Imagem K e L – Imagem de electrões retrodifundidos dos cristais euédricos de barite I, cuja deposição está associada ao início do processo mineralizante, atendendo ao carácter euédrico e grosseiro que esta apresenta, sendo, possivelmente, contemporânea do evento de sulfidização. O preenchimento subsequente das fracturas de Dol Fe II e Dol II encontra-se igualmente reportado em torno dos sulfuretos de Cu (imagem O); Imagem M – Imagem de electrões retrodifundido demonstrando os aspectos de alteração das fases sulfuretadas e a segunda geração de barite de dimensões reduzidas e anédrica; Fotomicrografia N - Aspecto particular do processo de malaquitização e goetitização a selar a fractura, resultantes alteração dos sulfuretos previamente formados; Imagem O – Imagem de electrões retrodifundidos da anidrite e monazite, cuja precipitação ocorre após alteração dos sulfuretos; Imagem P – Imagem de electrões retrodifundidos das diferentes gerações de calcite e dolomite reconhecidas no paleosolo carbonatado;

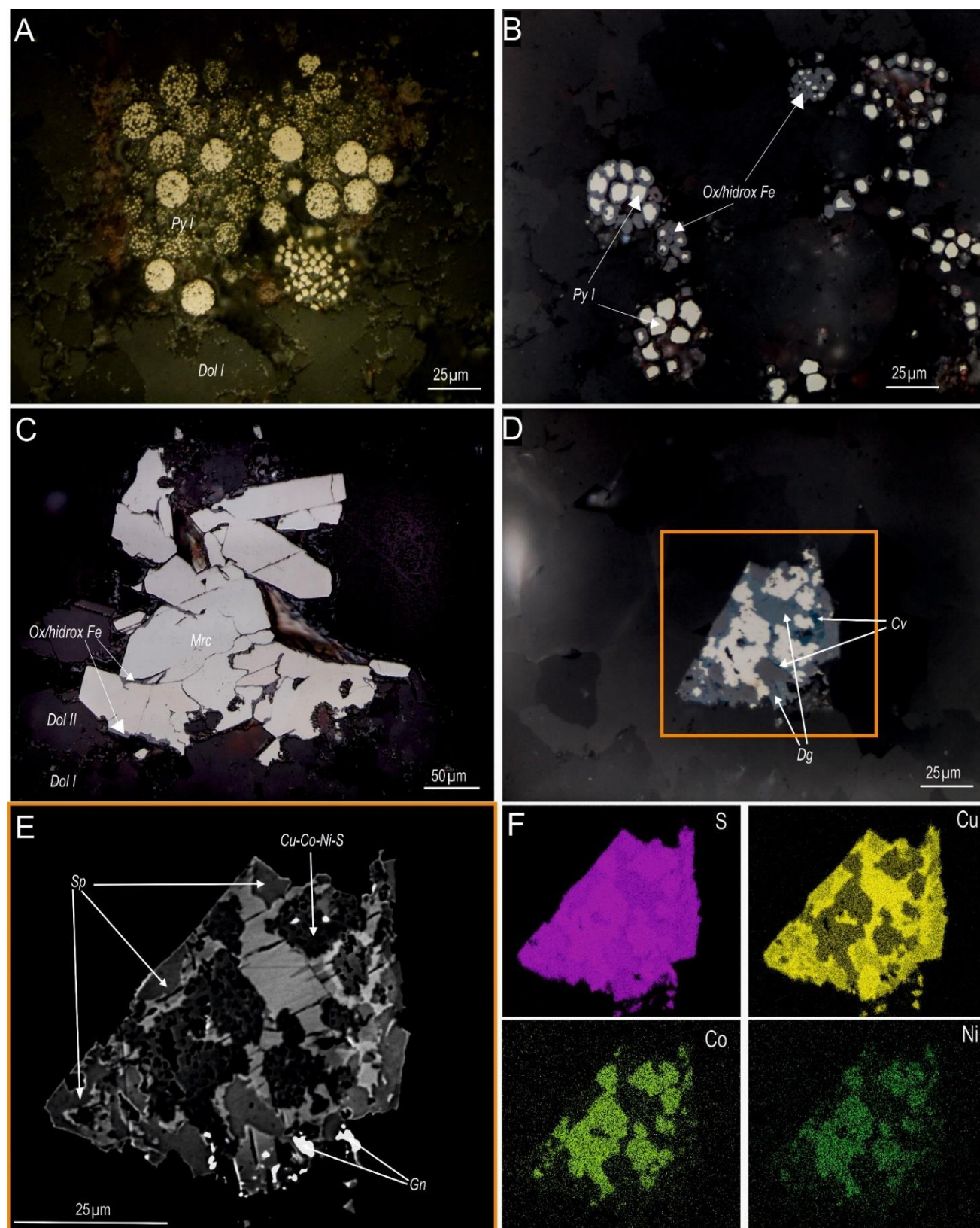


Figura V. 8 – Fotomicrografia A – Pirites framboidais parcialmente recristalizadas a ocupar domínios intergranulares na vasa carbonatada; Fotomicrografia B – Pseudomorfos de óxidos/hidróxidos de Fe após pirite recristalizada subédrica; Fotomicrografia C – Crescimento em espaço aberto de cristais euédricos de marcassite, posteriormente fracturada com preenchimento de óxidos/hidróxidos de Fe; Fotomicrografia D – Agregado poliminerálico de digenite, covelite (?), fase mineral de Cu-Co-Ni-S esfalerite e galena; Imagem E – Imagem de electrões retrodifundidos do agregado poliminerálico exposto da fotomicrografia D ; Imagem F – Mapa composicional de S, Cu, Co e Ni da imagem E.

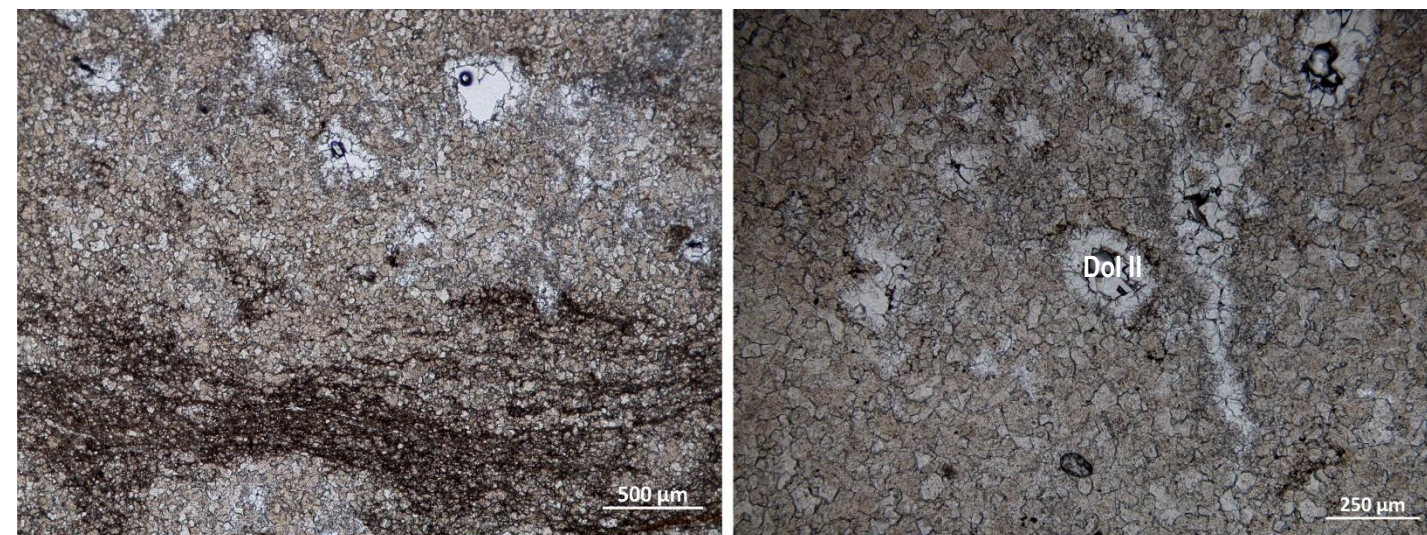


Figura V. 9 – Fotomicrografia A (10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) – Aspecto geral da fácies cinzenta das dolomias em plaquetas, colocando em evidência os wispy seams e os fenestras resultantes de dissolução e reprecipitação ; Fotomicrografia B (10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida, nicóis paralelos) – Aspecto particular dos aspectos de dissolução e reprecipitação por exposição sub-aérea e associado ao processo mineralizante;

CAPÍTULO VI – QUÍMICA MINERAL

Com base no estudo petrográfico de 38 lâminas polidas, foram seleccionadas 13 lâminas como representativas das diferentes fácies mineralizadas e dos halos de alteração para estudo com microsonda electrónica e com o objectivo principal de caracterizar o quimismo de 22 espécies minerais consideradas relevantes para o presente relatório de estágio e que contemplam: 10 sulfuretos, 3 carbonatos, 1 óxido, 5 silicatos, 2 sulfatos e 1 fosfato. Neste sentido, procurou-se responder a um conjunto de perguntas que se afiguram pertinentes: (i) *qual a variabilidade composicional das fases minerais portadores de metais de interesse e secundárias?* (ii) *quais os elementos químicos, menores e traço, de interesse acrescido, que acompanham essas mesmas fases?* (iii) *qual a relação entre os diferentes sinais geoquímicos e as relações mineralógicas e texturais, face aos dados coligidos no estudo petrográfico e no reconhecimento de campo para as diferentes fácies mineralizadas?* A organização dos subcapítulos propostos é referente ao grupo mineralógico a que pertence cada uma das fases identificadas (*i.e.* sulfuretos, sulfatos, carbonatos, silicatos, óxidos e fosfatos).

O tratamento dos dados foi executado com base num programa em C++, da autoria do Dr. Pedro Rodrigues, que permitiu a extracção dos dados brutos da *workstation* da microsonda, com subsequente transformação e validação da qualidade das análises, segundo as exigências a que a estequiometria dos grupos minerais obriga. Desta forma, foram obtidas análises cujos desvios composicionais são inferiores a 2% face à estequiometria ideal; foram reaproveitadas as análises cujo desvio composicional é igual ou inferior a 4 % dadas as relações texturais de substituição e intercrescimento com possíveis variações significativas na estequiometria, tentando, desta forma, assegurar a representatividade geológica e estatística dos dados.

O processamento numérico teve por base a análise estatística descritiva de um conjunto de análises químicas pontuais da mesma espécie mineral em diferentes litótipos, de forma a caracterizar a variabilidade química para uma mesma fase mineral em diferentes fácies mineralizadas (Figuras VI.17, VI.18, VI.19). Esta estatística descritiva apresenta a média e a mediana como medidas de tendência central e o desvio padrão como medida de dispersão. Atendendo ao carácter assimétrico apresentado pelas distribuições dos valores de concentração das diversas fases minerais, a medida de tendência central utilizada para a caracterização das composições foi a mediana para $n \geq 7$, mas em situações de subamostragem ($n < 7$), apenas a média foi calculada. Para fases minerais cujo total de análises contabiliza um valor considerável ($n > 50$), foram calculados os quartis que caracterizam as distribuições de concentrações da mesma fase mineral em fácies mineralizadas distintas, desde que o total em cada fácies perfaça um número de análises superior a 15. Este valor foi definido com base no valor mínimo de análises de pirite na fácies siliciclástica, na tentativa de aproveitar os dados obtidos e oferecer um estudo estatístico mais robusto. As tabelas síntese da estatística descritiva apresentam todos os elementos químicos analisados, sendo caracterizados no corpo de texto os elementos cujos valores de concentração se encontram acima do limite de detecção ou às médias dos limites de detecção.

VI.1 – SULFURETOS

As análises químicas pontuais realizadas em cada uma das fases foram normalizadas para o total aniónico da estequiometria ideal, devido ao facto de os sulfuretos de Cu e Cu-Fe identificados apresentarem uma estrutura compacta dos átomos de S, não permitindo assim lacunas aniónicas na sua estrutura (Goble, 1985). A fase sulfuretada Cu_3S_4 não reconhecida pela IMA representa a única excepção cuja normalização foi feita para o total de iões presentes.

Pirite (FeS_2)

A pirite ocorre em fácies distintas sob a forma de duas gerações:

- (i) a primeira (*Py DP*) de natureza singenética e hábito framboidal associada à fácies reduzida das “Dolomias em plaquetas”, e
- (ii) a segunda de natureza diagenética (?) (*Py FS*), no preenchimento primário das fracturas e espaços intergranulares na fácies siliciclástica e que antecede o estágio de mineralização cuprífera.

Obtiveram-se 21 análises pontuais quantitativas, das quais 4 para a pirite observada nas dolomias em plaquetas e 17 para a pirite observada na fácies siliciclástica. De acordo com os dados analíticos disponíveis, a *Py DP* apresenta valores médios de concentração de Fe e S de 45,821 e 52,908 wt%, respectivamente. As concentrações obtidas para os restantes elementos que poderiam ocupar as posições catiónica e aniónica são inferiores ao limite de detecção, não sendo por isso considerados.

De acordo com os dados analíticos disponíveis, a *Py FS* revela valores medianos de concentração de S, Fe, Cu e As de, 53,121, 45,480, 1,695 e 0,323 wt%, respectivamente. As análises efectuadas para a segunda geração apresentam maior heterogeneidade de valores de concentração e descrevem uma tendência para a permuta isovalente de Fe^{2+} por Cu^{2+} (Figura VI.1), com o estabelecimento de um vector de substituição directo que pode ser imputado a um processo de difusão química aquando da substituição de pirite por calcocite, ou apresentar conteúdos em Cu inicialmente elevados e fazendo dela uma pirite cuprífera.

De forma geral e atendendo aos dados obtidos, as composições em *a.p.f.u* apresentam-se próximas (*Py DP*) ou quase próximas (*Py FS*) da ideal (Figura VI.20) e são descritas por:

- (i) *Py DP* - $\text{Fe}_{0,995}\text{S}_{2,001}$
- (ii) *Py FS* - $(\text{Fe}_{0,976}\text{Cu}_{0,028})(\text{S}_{1,987}\text{As}_{0,005})$

Marcassite (FeS_2)

À semelhança da *Py I*, a marcassite foi apenas observada na fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas”. A composição da marcassite foi avaliada através de 9 análises químicas pontuais quantitativas, revelando valores de concentração medianos de S, Fe, Cu e Pb de 53,558, 46,056 0,308 e 0,137 wt%, respectivamente. No que refere aos elementos traço, destaca-se o Mo com valores de concentração medianos de 0,042 wt%. De acordo com os dados disponíveis, a marcassite apresenta uma composição em *a.p.f.u* muito próxima da ideal - $(\text{Fe}_{0,988}\text{Cu}_{0,006}\text{Pb}_{0,001})\text{S}_{1,998}$.

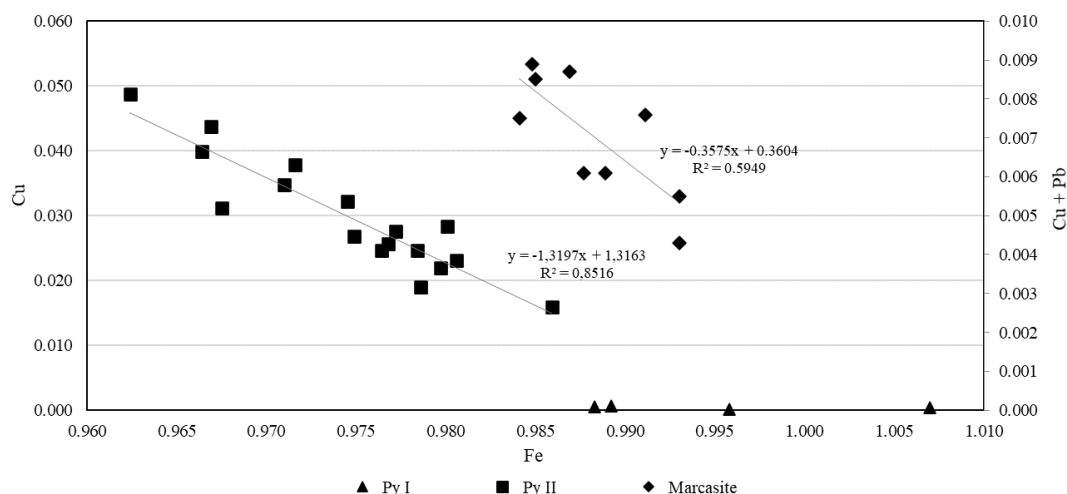


Figura VI. 1 – Distribuição das proporções atómicas Fe vs Cu e Fe vs Cu+Pb+Co em a.p.f.u. no total de pirites e marcassites analisadas, respectivamente. Pirite framboidal na fácies cinzenta das “dolomias em plaquetas” (Py DP - n=4); Pirite na fácies siliciclástica (Py FS - n=17); Marcassite fácies cinzenta das “dolomias em plaquetas” (Mrc - n=9). Abreviaturas segundo Withney e Evans (2010). O eixo secundário está associado às análises de marcassite.

Djurleite ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$)

A djurleite representa uma das fases ubíquas do sistema e a dominante na fácies siliciclástica; a sua composição foi avaliada com recurso a 24 análises químicas pontuais na fácies siliciclástica e 8 análises químicas pontuais no paleosolo carbonatado. De acordo com os dados analíticos disponíveis, a djurl FS apresenta valores medianos de concentração de Cu^+ , Cu^{2+} e S de 74,394, 4,471 e 21,118 wt%, respectivamente, e a djurl PC de 73,648, 4,632 e 21,001 wt%, respectivamente. Ao nível dos elementos-traço destacam-se por ordem de importância, o Zn, Fe e Ag com concentrações medianas que diferem na fácies siliciclástica e no paleosolo carbonatado. Neste sentido, a composição da djurl FS apresenta valores medianos de concentração em Ag de 0,046 wt% superiores aos da djurl PC (0,036 wt%); os valores medianos de concentração de Zn e Fe de 0,084 e 0,048 wt% são superiores no paleosolo carbonatado, face aos obtidos para a fácies siliciclástica, 0,077 e 0,028 wt%. De acordo com os dados disponíveis, as composições em a.p.f.u. aproximam-se da ideal e são descritas por:

- (i) *Djurl* (fácies siliciclástica) - $\text{Cu}^{+}_{28,357} \text{Cu}^{2+}_{1,705} \text{Zn}_{0,028} \text{Fe}_{0,013} \text{Ag}_{0,010}^8 \text{S}_{16,000}$
- (ii) *Djurl* (paleosolo carbonatado) - $\text{Cu}^{+}_{28,286} \text{Cu}^{2+}_{1,775} \text{Zn}_{0,031} \text{Fe}_{0,021} \text{Ag}_{0,008} \text{S}_{16,000}$

Tipicamente, a composição química ideal apresenta variações que podem ser explicadas pela incorporação de cátions monovalentes e divalentes (e.g. Ag^+ , Zn^{2+} e Fe^{2+}) através de permutas com Cu^+ e Cu^{2+} . No caso presente, verificam-se desvios composicionais significativos, com um total mediano cuprífero mais baixo que a estequiometria ideal definida em Goble (1985) ($\text{Cu}^{+}_{60}\text{Cu}^{2+}_{2}\text{S}_{32}$ a $\text{Cu}^{+}_{62}\text{Cu}^{2+}_{2}\text{S}_{32}$). A projecção dos conteúdos catiónicos referidos anteriormente revela a ausência de covariação, com excepção de alguns pontos isolados. Por outro lado, a projecção dos conteúdos catiónicos de Cu^+ e Cu^{2+} versus o total catiónico (ΣM), coloca em evidência a variação inversa entre o Cu^+ e o Cu^{2+} (Figura VI.2). Uma vez que a incorporação de outros cátions monovalentes e divalentes não permite *grossa modo* explicar os desvios à composição ideal obtidos, testou-se a hipótese do mecanismo de substituição compreender a transformação do estado de oxidação de Cu^+ para Cu^{2+} . A

⁸ É de referir que os diferentes estados de oxidação do Cu não foram medidos e que os valores apresentados são os necessários para que haja neutralidade eléctrica da fase mineral.

projecção do gráfico $\text{Cu}^{2+} + \square$ versus 2Cu^+ coloca em evidência a correlação inversa que existe entre o Cu^+ e o Cu^{2+} , com a criação de lacunas catiónicas na estrutura (Figura VI.3). Por observação da Figura VI.3, é possível destacar as variações de Cu na djurleite no paleosolo carbonatado e na fácies siliciclástica, onde as análises de djurleite obtidas no paleosolo carbonatado apresentam uma tendência bem definida no sentido do vector de substituição. Desta forma, a progressão da substituição concorre para um déficit de Cu, que justifica o menor valor mediano de concentração em wt% nesta fácies, comparativamente ao obtido na fácies siliciclásticas, onde apresenta uma distribuição de Cu com maior heterogeneidade, justificando o maior valor mediano de concentração em wt% obtido.

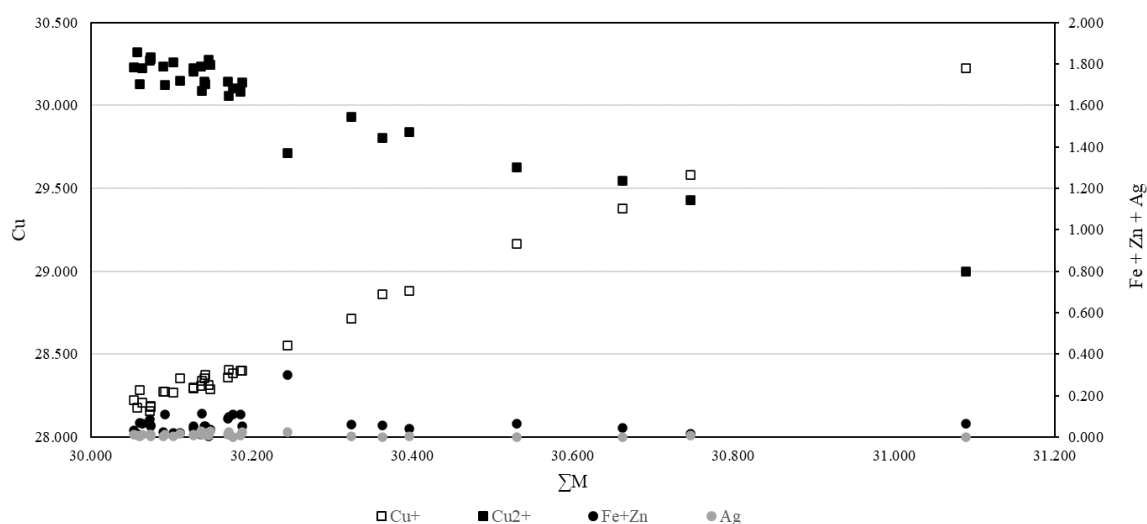


Figura VI. 2 – Distribuição das proporções atômicas Cu vs ΣM (total catiónico – $\text{Cu}_{\text{total}} + \text{Fe} + \text{Zn} + \text{Ag}$) e (Fe+Zn) vs ΣM em a.p.f.u. no eixo principal e no secundário, respectivamente, referentes às análises de djurleite na fácies siliciclástica (Djurl Fs – n= 24) e no paleosolo carbonatado (Djurl PC- n=8).

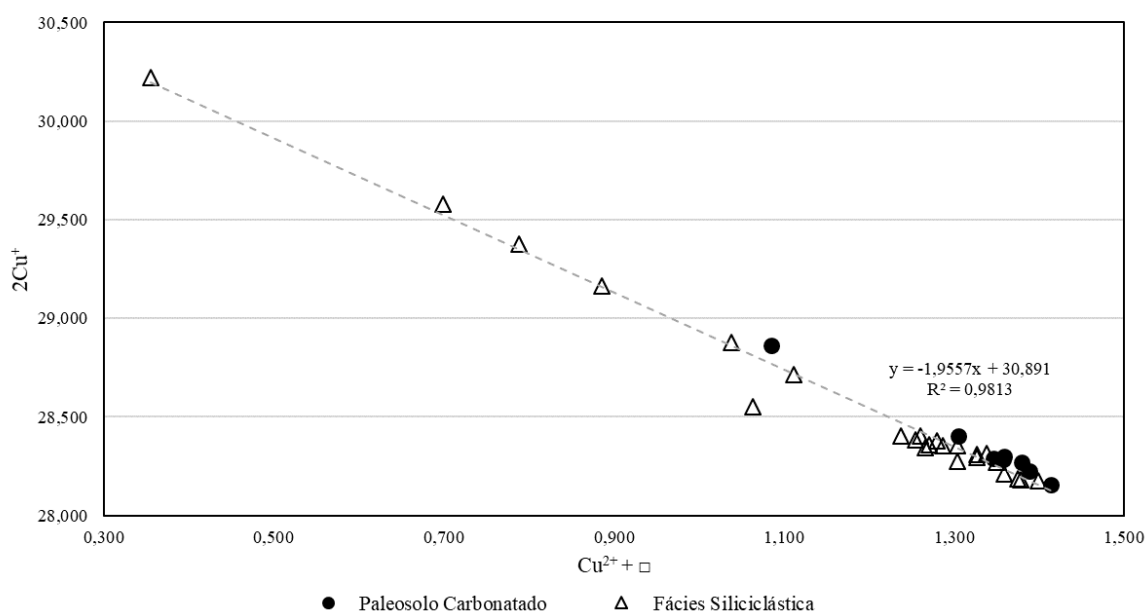


Figura VI. 3 – Projecção do vector de substituição $[\text{Cu}]_1^{2+}[\text{Cu}]_{-2}^+ \square_1$, documentando as permutas pela transformação do estado de oxidação do Cu nas djurleites analisadas.

Digenite (Cu_9S_5)

A digenite é a fase sulfureta mais abundante no paleosolo carbonatado e encontra-se intimamente associada à djurleite, ou como registo de processos de substituição após bornite (bornite-djurleite-digenite), como observado no paleosolo carbonatado. A composição da digenite foi avaliada com recurso a 74 análises químicas pontuais, das quais se obtiveram 37 referentes a digenites na fácies siliciclástica e 37 referentes a digenites do paleosolo carbonatado. De acordo com os dados analíticos disponíveis, a Dg FS apresenta valores medianos de concentração de Cu^+ , Cu^{2+} e S de 71,949, 7,687 e 21,721 wt%, respectivamente, e na Dg PC de 71,138, 7,573 e 21,670. No paleosolo carbonatado é de realçar como elementos-traço por ordem de importância, Ag e Zn com concentrações medianas de 0,074 e 0,056 wt%, respectivamente. É de realçar, igualmente, a presença de Fe como elemento menor, com concentração mediana de 0,153 wt%; na fácies siliciclástica destaca-se como elemento traço a Ag, com concentração mediana de 0,037 wt%. Face aos dados adquiridos, as composições em *a.p.f.u* obtidas aproximam-se da ideal, e são descritas por:

- (i) *Dg I* (fácies siliciclástica) – $(\text{Cu}_{9,173} \text{Ag}_{0,003} \text{Fe}_{0,001}) \text{S}_{5,000}$
- (ii) *Dg I* (paleosolo carbonatado) – $(\text{Cu}_{9,043} \text{Fe}_{0,02} \text{Zn}_{0,008} \text{Ag}_{0,004}) \text{S}_{5,000}$

São de realçar as diferenças composicionais medianas significativas entre as fácies, apresentando maiores valores em *a.p.f.u.* de Cu na fácies siliciclástica, em comparação com o paleosolo carbonatado, carecendo assim, de justificação. Face às relações dúbias de intercrescimento e substituição entre djurleite e digenite identificadas na petrografia, torna-se plausível que os valores de concentração acrescidos se devam a interferências analíticas, como reportado em Pósfaí e Buseck (1994). Por sua vez, o paleosolo carbonatado apresenta sistematicamente maiores valores de Fe e Zn, como se evidencia na projecção do Cu^{2+} versus $\text{Fe}+\text{Zn}$, sugerindo igualmente ligeiras permutas isovalentes de Cu^{2+} por Fe e Zn na fácies siliciclástica (Figura VI.4). À semelhança do que se observa para a djurleite, algumas das análises obtidas para a digenite apresentam valores de concentração de Cu^+ e Cu^{2+} que sugerem o estabelecimento do mesmo mecanismo de substituição - $[\text{Cu}]_1^{2+}[\text{Cu}]_{-2}^+ \square_1$, justificando igualmente os valores totais catiónicos inferiores à estequiometria ideal compensado por lacunas na estrutura (Figura VI.5).

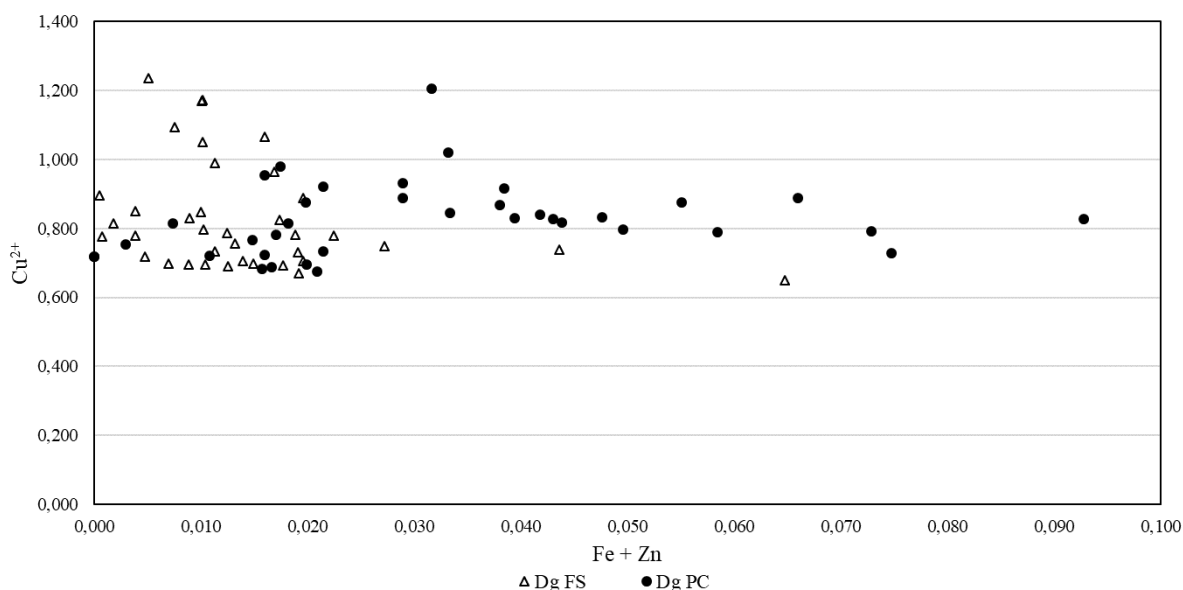


Figura VI. 4 - Distribuição das proporções atómicas Cu vs Fe+ Zn em *a.p.f.u.* referentes às análises de digenite na fácies siliciclástica (Dg FS – n= 37) e no paleosolo carbonatado (Dg PC- n=37). Abreviatura da digenite segundo Whitney e Evans (2010).

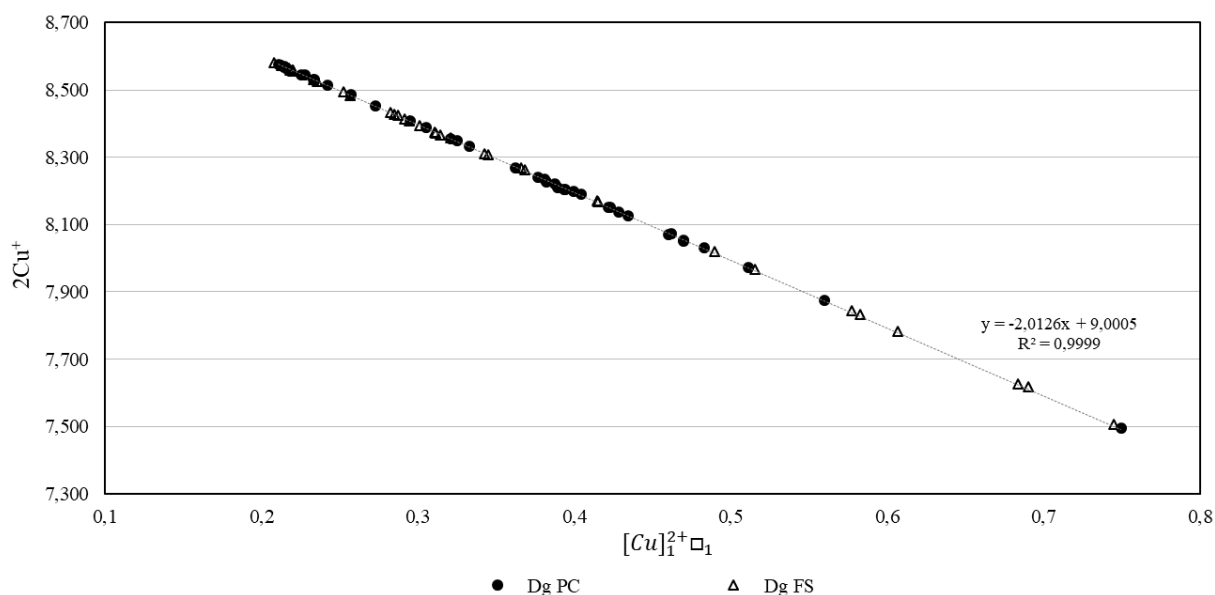


Figura VI. 5 - Projecção do vector de substituição $[Cu]_1^{2+}[Cu]_2^+ \square_1$, documentando as permutas pela transformação do estado de oxidação do Cu nas digenites analisadas.

Spionkopite ($Cu_{39}S_{28}$)

A spionkopite representa uma das fases sulfuretadas mais tardias no processo de alteração, com uma disposição tipicamente em roseta. Juntamente com a yarrowite são designadas na literatura por *blue remaining covellite* (e.g. Goble, 1980,1985; Whiteside e Goble, 1986). A composição foi avaliada com um número reduzido de análises químicas pontuais no paleosolo carbonatado (n=2) e os valores de concentração obtidos poderão não ser representativos. De acordo com os dados analíticos obtidos, a spionkopite é caracterizada por valores de concentração médios de Cu e S de 72,302 e 26,211 wt%. No que diz respeito aos elementos traço, destacam-se por ordem de importância a Ag e o Se, com valores de concentração médios de 0,054 e 0,023 wt%, respectivamente.

De acordo com os dados disponíveis, a composição em *a.p.f.u* obtida revela-se muito próxima da ideal caracterizada por Goble (1980) e é descrita por:

- (i) *Spk* - ($Cu_{38,979} Ag_{0,017} Se_{0,010}$) $S_{28,000}$.

Cu_4S_3

Esta fase mineral encontra-se texturalmente associada à spionkopite, yarrowite e covelite, sob a forma de substituições, e dela foi obtido um total de 14 análises químicas pontuais. À semelhança das outras fases, procedeu-se a diferenciação entre as diferentes fácies mineralizadas, em que para fácies siliciclástica a composição desta fase mineral na fácies siliciclástica foi avaliada com recurso a um número reduzido de 2 análises químicas pontuais e os valores de concentração obtidos poderão não ser representativos. De acordo com os dados disponíveis, esta fase é caracterizada por valores de concentração médios de Cu e S de 71,034 e 28,084 wt%, respectivamente. Ao nível dos elementos-traço destacam-se por ordem de importância o Zn, Pb, Mo, Ag e o Fe com valores de concentração médios de 0,077, 0,074, 0,051, 0,046 e 0,023 wt%, respectivamente.

Para o paleosolo carbonatado esta fase mineral foi caracterizada com recurso a 12 análises químicas pontuais e apresenta um valor de concentração mediano de Cu e S de 71,170 e 27,584 wt%,

respectivamente. Como elemento menor destaca-se a presença sistemática de Ag, com valor de concentração mediano de 0,109 *wt%* e como elementos traço, por ordem de importância, Mo, Fe e Co, com valores de concentrações medianos de 0,050, 0,037 e 0,014 *wt%*, respectivamente; é de realçar o valor máximo obtido para Ag de 2700 ppm.

De acordo com os dados disponíveis, as composições em *a.p.f.u* apresenta conteúdos médios descritos por:

- (i) Cu_4S_3 Fácies siliciclástica - (**Cu_{3,917} Zn_{0,004} Pb_{0,001} Mo_{0,002} Ag_{0,002} Fe_{0,001}**) S_{3,070};
- (ii) Cu_4S_3 Paleosolo carbonatado - (**Cu_{3,96} Ag_{0,004} Mo_{0,002} Fe_{0,002} Co_{0,001}**) S_{3,022}.

Yarrowite (Cu₉S₈)

Como já referido, a yarrowite, juntamente com a spionkopite e Cu₄S₃, constituem as fases minerais que se encontram relacionadas com processo final de oxidação do sistema, precedendo a covelite. A composição da yarrowite presente na fácies siliciclástica foi avaliada com recurso a 8 análises químicas pontuais e de acordo com os dados analíticos disponíveis apresenta um valor de concentração mediano de Cu e S de 68,096 e 30,710 *wt%*, respectivamente. Ao nível dos elementos traço, destacam-se a Ag e o Fe, com valores de concentração medianos de 0,095 e 0,023 *wt%*, respectivamente. Para o paleosolo carbonatado, a composição da yarrowite foi avaliada com recurso a 6 análises químicas pontuais e apresenta valores de concentração médios em Cu e S de 68,439 e 30,300 *wt%*, respectivamente; apresenta como elemento menor o Fe e como elemento traço a Ag, com concentrações médias de 0,130 e 0,080 *wt%*, respectivamente. São de realçar os valores de concentrações máximos obtidas em Ag, com valores superiores na fácies siliciclástica (2050 ppm), face aos congéneres obtidos no paleosolo carbonatado (1250 ppm).

De acordo com os dados disponíveis as composições em *a.p.f.u* aproximam-se da estequiometria ideal apresentada em Goble (1980) – Cu₉S₈, e são descritas por:

- (i) *Ya* (fácies siliciclástica) - (**Cu_{8,979} Ag_{0,008} Fe_{0,003}**) S_{8,000}
- (ii) *Ya* (paleosolo carbonatado) - (**Cu_{9,160} Fe_{0,020} Ag_{0,006}**) S_{8,000}

Covelite (CuS)

A covelite é uma das fases minerais comuns a todas as fácies e representa a última fase sulfuretada do sistema. Foram realizadas 16 análises químicas pontuais no conjunto de amostras representativas que englobam a fácies siliciclástica (n=7) e no paleosolo carbonatado (n=9), não tendo sido possível obter análises de covelite na fácies cinzenta das “dolomias em plaquetas” devido à granularidade fina. Comparando as análises químicas pontuais de covelite obtidas na fácies siliciclástica com a do paleosolo carbonatado observam-se dois conjuntos composicionalmente distintos. A covelite presente na fácies siliciclástica apresenta conteúdos médios de Cu e S de 67,206 e 31,627 *wt%*, respectivamente; apresenta ainda como elemento menor a Ag, com uma concentração mediana de 0,181 *wt%*. Em relação aos elementos-traço, destacam-se por ordem de importância, o Mo e o Zn com concentrações medianas de 0,076 e 0,054 *wt%*, respectivamente. No que refere à covelite presente no paleosolo carbonatado apresenta conteúdos medianos de Cu e S de 65,620 e 33,373 *wt%*, respectivamente; destacam-se como elementos traço, por ordem de importância, o Zn e Ag com concentrações medianas de 0,078, 0,069 *wt%*, respectivamente. São de realçar os valores máximos obtidos para os elementos menores e traço nas análises químicas pontuais de covelite, nomeadamente, em Ag e Mo, com concentrações significativamente mais elevadas na fácies siliciclástica, de 2700 e 1290 ppm, respectivamente, face às congéneres obtidas no paleosolo carbonatado com valores máximos de 1280 ppm para Ag. O destaque dos valores atípicos de Ag na fácies siliciclástica são também acompanhados de um acréscimo dos valores de concentração em Cu, como se pode observar na figura VI.6, permitindo a diferenciação das

análises de covelite que ocorre na fácies siliciclástica das que ocorre no paleosolo carbonatado. Face ao acréscimo de Cu e Ag, as análises obtidas de covelite poderão ser justificadas:

- (i) pela susceptibilidade de contaminação por parte de uma fase mineral com valores de concentração acrescidos em Cu e Ag, realçando-se, as relações texturais de substituição e/ou intercrescimentos finos com a Cu_4S_3 na fácies siliciclástica, de onde foram obtidas as análises pontuais, ou a presença não detectada de uma variedade argentífera de covelite como reportado em diferentes estudos (*e.g.* Rajabpour *et al.*, 2017);
- (ii) incorporação de Ag na estrutura da covelite através da permuta isovalente entre Cu^+ e Ag^+ , dada a presença de Cu^+ na estrutura (*e.g.* Evans e Konnert, 1976; Goble, 1985).

Face aos dados obtidos, as composições em *a.p.f.u* medianas aproximam-se da estequiometria ideal e são definidas por:

- (i) Cv (fácies siliciclástica) - $(\text{Cu}_{1,070} \text{Ag}_{0,002} \text{Mo}_{0,001} \text{Zn}_{0,001}) \text{S}_{1,000}$
- (ii) Cv (paleosolo carbonatado) - $(\text{Cu}_{0,995} \text{Zn}_{0,001} \text{Ag}_{0,001}) \text{S}_{1,000}$

Em suma e à semelhança de outras fases, a variação composicional da covelite, principalmente ao nível dos elementos-traço, depende do contexto litológico em que se insere.

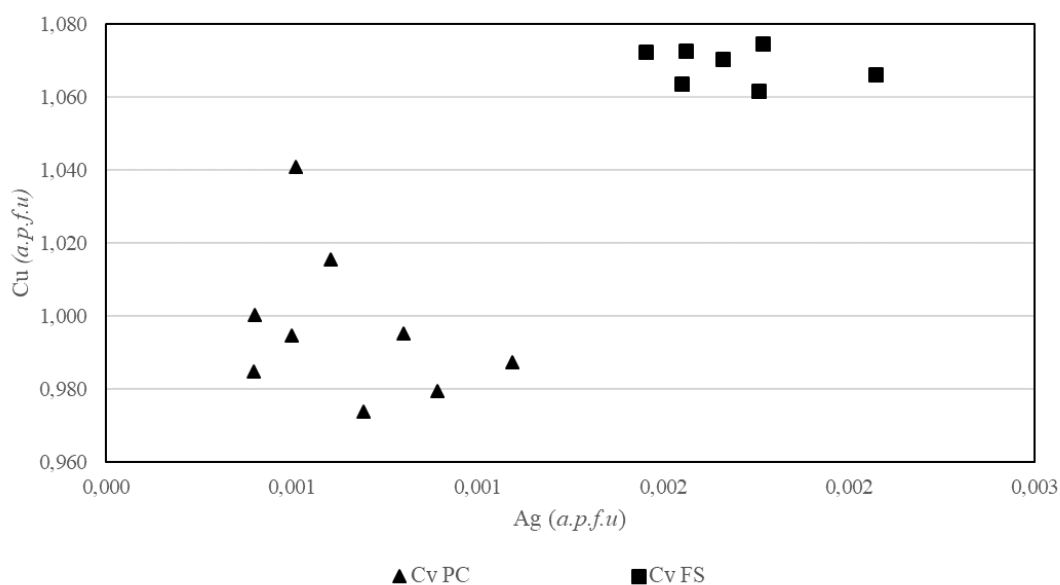


Figura VI. 6 - Distribuição das proporções atômicas Cu vs Ag em *a.p.f.u.*, referente às análises de covelite obtidas para o paleosolo carbonatado e para a fácies siliciclástica.

Bornite (Cu_5FeS_4)

A bornite é uma das fases sulfuretadas de Cu e Fe identificada no paleosolo carbonatado, associando-se à alteração de calcopirite cuja granularidade fina não permitiu a obtenção de análises pontuais fiáveis. A composição da bornite foi caracterizada com recurso a 66 análises químicas pontuais e de acordo com os dados analíticos disponíveis apresenta valores medianos de concentração de Cu, S e Fe de 62,650, 25,835 e 10,910 wt%, respectivamente. Ao nível dos elementos traço, destaca-se a Ag com valor de concentração mediano de 0,038 wt%. Face aos dados disponíveis, a composição mediana obtida é dada por:

- (i) Bnt (paleosolo carbonatado) - $(\text{Cu}_{4,867} \text{Ag}_{0,002}) \text{Fe}_{0,949} \text{S}_{4,000}$

A composição química ideal da bornite é dada por Cu_5FeS_4 e pode apresentar variações na composição que são explicadas pela incorporação de cátions de valência variada na posição do Cu e do Fe. No caso presente, a Ag é o único elemento cujo valor de concentração se encontra acima do limite de detecção, tendo sido testada a sua permuta isovalente com o Cu através da projecção Cu *versus* Ag (Figura VI.8). Para este caso, verifica-se que não ocorrem variações inversas que justifiquem o total catiónico de Cu ser inferior ao apresentado na estequiometria ideal. Por outro lado, a projecção do total metalífero *versus* o Cu e o Fe coloca em evidência qual a posição catiónica onde se desenvolvem permutas, destacando-se a covariação do Cu com o conteúdo metalífero total (Figura VI.9). Atendendo ao facto de todos os metais à excepção da Ag apresentarem valores de concentração inferiores ao limite de detecção, torna-se plausível que o mecanismo de substituição que explicam as variações de Cu se encontrem associados ao processo de oxidação de Cu^+ para Cu^{2+} , com a criação de vacaturas na estrutura, semelhante ao apresentado para a djurleite (Figura VI.10).

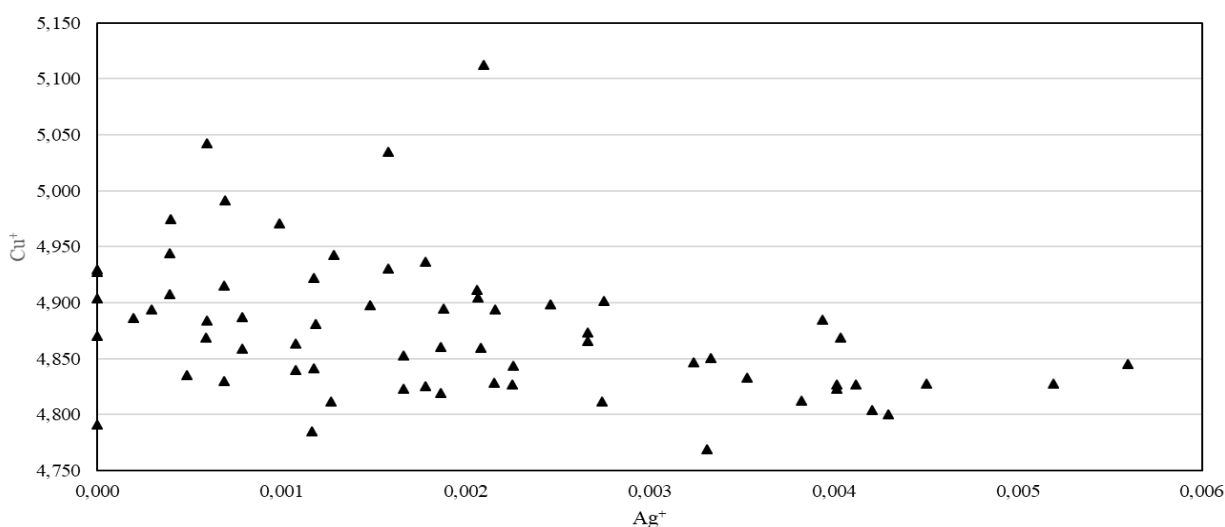


Figura VI. 7 - Distribuição das proporções atómicas Cu vs Ag em a.p.f.u. referentes às análises de bornite no paleosolo carbonatado na fácies siliciclástica (n=66).

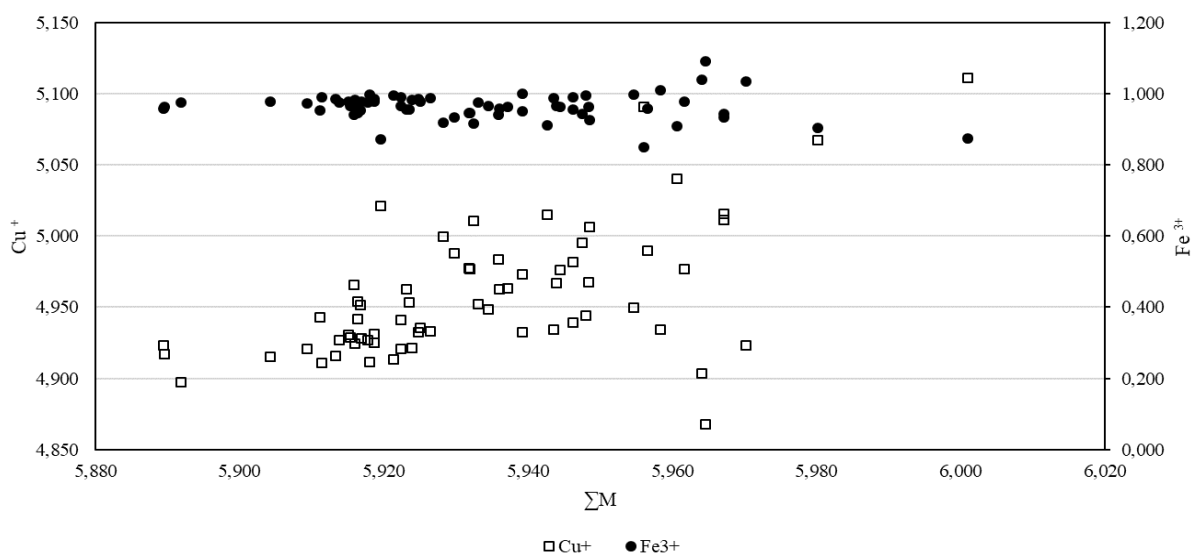


Figura VI. 8 - Distribuição das proporções atómicas Cu vs ΣM (total catiónico - $\text{Cu}_{\text{total}} + \text{Fe} + \text{Ag}$) e Fe vs ΣM em a.p.f.u. no eixo principal e no secundário, respectivamente, referente às análises de bornite no paleosolo carbonatado

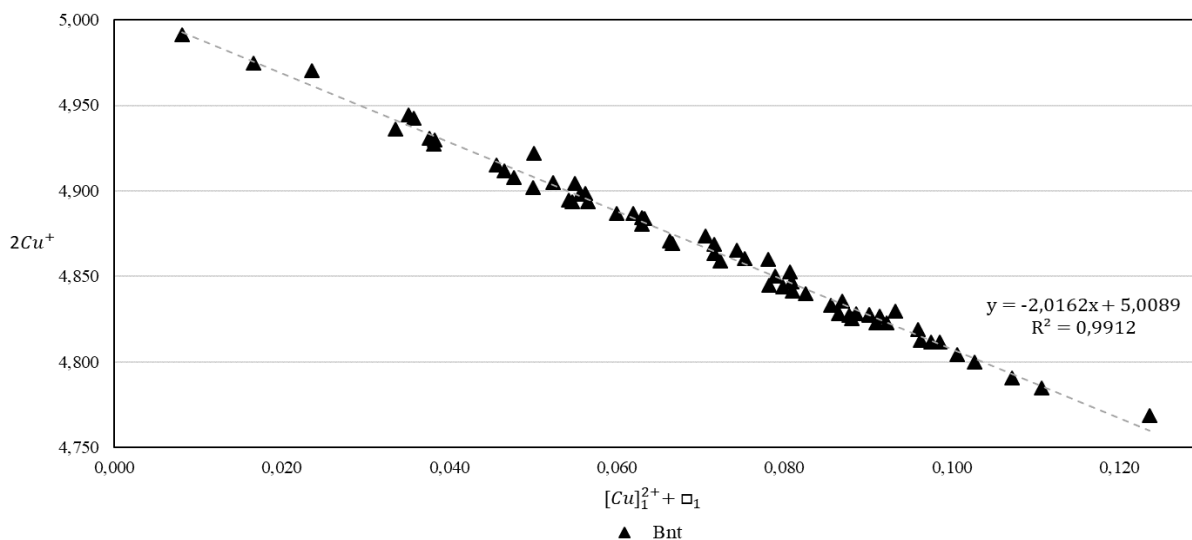


Figura VI. 9 - Projecção do vector de substituição $[Cu]_1^{2+} [Cu]_2^{+} \square_1$, documentando as permutas pela transformação do estado de oxidação do Cu nas bornites analisadas.

Esfalerite (ZnS)

A esfalerite constitui uma fase acessória importante presente no paleosolo carbonatado e na fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas”. Foram obtidas 3 análises pontuais, uma no paleosolo carbonatado, cujos valores de concentração obtidos poderão não ser representativos, e duas na fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas”. De acordo com os dados disponíveis, a composição da esfalerite no paleosolo carbonatado apresenta valores de concentração de Zn e S de 56,228 e 32,084 wt%, respectivamente. No que refere aos elementos menores, destaca-se o Cu, o qual apresenta valores de concentração de 11,728 wt%; o Cd é o elemento traço, com concentração de 0,102 wt%. Ao nível dos elementos traço destacam-se por ordem de importância Ni, Co, Fe e Ag, com concentrações de 0,068, 0,047, 0,036, 0,031 wt%, respectivamente.

A esfalerite da fácies reduzida das “Dolomias em plaquetas” apresenta valores de concentração médios de Zn e S de 54,824 e 32,542 wt%, respectivamente. Ao nível dos elementos maiores por ordem de importância, Cu e Co com concentrações médias de 9,379 e 1,547 wt%, respectivamente, e como elementos menores, por ordem de importância, Ni e Pb com concentrações médias de 0,732 e 0,598 wt%, respectivamente. No que refere aos elementos traço, destacam-se por ordem de importância, Fe, Cd e Mo, com concentrações médias de 0,085, 0,081, 0,073 wt%. Para o paleosolo carbonatado, os valores de concentração supramencionados poderão dever-se às relações texturais que a esfalerite desenvolve com digenite e o sulfureto de Cu, Co e Ni, contribuindo para um sinal geoquímico que poderá ser consequência da presença de (micro-)inclusões dessas fases minerais ou de difusão química via alteração e substituição.

As composições de esfalerite obtidas apresentam desvios composicionais significativos em comparação com a composição ideal, e são definidas por:

- (i) Sp (paleosolo carbonatado) - $(Zn_{0,839} Cu_{0,180} Cd_{0,001} Ni_{0,001} Co_{0,001} Fe_{0,001}) S_{0,976}$
- (ii) Sp (fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas”) - $(Zn_{0,820} Cu_{0,145} Co_{0,026} Ni_{0,013} Pb_{0,003} Fe_{0,002} Cd_{0,001} Mo_{0,001}) S_{0,993}$

VI.2 – CARBONATOS

Com exceção das fases sulfuretadas, os carbonatos representam o grupo mineral que é transversal a todas as fácies mineralizadas. Para a caracterização do grupo dos carbonatos obtiveram-se 234 análises químicas pontuais em malaquites, calcites e dolomites, pertencentes a todas as subgerações e gerações colocadas em evidência na caracterização petrográfica; tentou-se, tanto quanto possível, fazer uma amostragem representativa em diferentes litótipos, de forma a compreender as variações do quimismo, nomeadamente em:

- (i) aspectos matriciais primários e secundários (*e.g.* processos acoplados de dissolução e reprecipitação e/ou dolomitização nas fácies carbonatadas e processos de cimentação nas fácies siliciclásticas);
- (ii) preenchimentos de fracturas mineralizadas no paleosolo carbonatado e na fácies siliciclástica e fracturas não mineralizadas tardias;
- (iii) preenchimentos em zonas de falha, com destaque para o halo metassomático responsável pela carbonatação das sequências vulcânicas e alguns sectores das “Dolomias em plaquetas” com fracturação hidráulica associada a sistemas do tipo *releasing bend*; em ambas as situações a geoquímica de solos apresenta destaque para domínios anómalos e singulares (*vide* VII – Geoquímica de solos), procurando-se assim compreender o quimismo das fases que se desenvolvem nesses sectores, como possível expressão distal de um evento mineralizante, ou, em última instância, associado ao processo de alteração dos sulfuretos por oxidação e carbonatação, que conduz à distribuição estratiforme de malaquite nas fácies siliciclásticas, com possível associação à focalização de fluidos aquo-carbónicos em domínios de permeabilidade secundária maiores e circulação *per ascensum*.

Malaquite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)

A malaquite é a fase carbonatada que resulta da alteração da mineralização sulfuretada; dela foram obtidas 40 análises químicas pontuais na fácies siliciclástica e 8 no paleosolo carbonatado, estas últimas referentes a *Mcl II* (n=8). No que se refere à malaquite da fácies siliciclástica, esta é caracterizada por conteúdos menores em MgO e BaO com concentrações medianas de 0,133 e 0,130 wt%, respectivamente. No que refere aos conteúdos traço, destacam-se por ordem de relevância FeO e CaO, com concentrações medianas de 0,072 e 0,034 wt%, respectivamente (tabela VI.1). A malaquite observada no paleosolo carbonatado é caracterizada por conteúdos menores em MgO e FeO com concentrações medianas de 0,352 e 0,224 wt%, respectivamente. No que refere aos conteúdos traço, regista-se a presença sistemática de BaO e CaO, com concentrações medianas de 0,088 e 0,030 wt%, respectivamente (tabela VI.2).

Face aos dados obtidos, a composição das malaquites obtidas é muito próxima da composição ideal e é dada por – ($\text{Cu}_{1,969} \text{Mg}_{0,019} \text{Fe}_{0,007} \text{Ba}_{0,001} \text{Ca}_{0,001}$)(CO_3)(OH)₂ para a fácies siliciclástica e ($\text{Cu}_{1,982} \text{Mg}_{0,008} \text{Fe}_{0,002} \text{Ba}_{0,002} \text{Ca}_{0,001}$)(CO_3)(OH)₂ para a *Mlc II* do paleosolo carbonatado.

Tabela VI. 2 - Amplitude composicional (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão, primeiro quartil e terceiro quartil) em wt% das malaquites analisadas na fácies siliciclástica (n= 40)

Malaquite fácies siliciclástica								
wt %	TiO ₂	CO ₂	BaO	SrO	CuO	FeO	CaO	MgO
Mínimo	0,000	19,213	0,000	0,000	68,954	0,000	0,000	0,002
Máximo	0,429	20,040	0,263	0,100	71,256	0,342	0,139	0,532
Média	0,051	19,525	0,138	0,017	69,919	0,079	0,039	0,169
Mediana	0,012	19,508	0,130	0,008	69,962	0,072	0,034	0,133
Desvio padrão	0,084	0,185	0,053	0,023	0,615	0,067	0,029	0,121
Q1	0,000	19,389	0,113	0,000	69,318	0,041	0,017	0,074
Q3	0,097	19,640	0,178	0,031	70,335	0,111	0,056	0,264

Tabela VI. 1 - Amplitude composicional (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão) em wt% das malaquites analisadas no paleosolo carbonatado (n = 8)

Malaquite paleosolo carbonatado									
wt %	TiO ₂	CO ₂	BaO	SrO	CuO	NiO	FeO	CaO	MgO
Mínimo	0,000	19,535	0,003	0,000	69,334	0,000	0,192	0,011	0,323
Máximo	0,025	20,038	0,243	0,047	71,155	0,000	0,441	0,084	0,401
Média	0,003	19,752	0,100	0,011	70,281	0,000	0,271	0,036	0,357
Mediana	0,000	19,751	0,088	0,007	70,286	0,000	0,224	0,030	0,352
Desvio padrão	0,008	0,166	0,081	0,015	0,577	0,000	0,094	0,022	0,030

Calcite (CaCO₃)

A calcite representa uma fase secundária da qual foram obtidas 94 análises nos diferentes contextos reportados na caracterização petrográfica.

A composição da calcite que cimenta a fácies siliciclástica foi quantificada através de 19 análises químicas pontuais e apresenta valores de concentração medianos de FeO e MgO de 0,708 e 0,525 wt%, respectivamente; como conteúdos traço; destaca-se o MnO com valores de concentração de 0,057 wt%. A composição da calcite que ocorre como preenchimentos de fracturas a acompanhar a malaquite foi caracterizada através de 15 análises pontuais, revelando valores de concentração medianos de MnO e MgO de 0,972 e 0,142 wt%, respectivamente; em quantidades traço destaca-se o FeO com valores de concentração medianos de 0,041 wt%. A composição da Cal Ia foi avaliada através de 22 análises químicas pontuais e é caracterizada por apresentar como elemento menor o MgO, com concentração mediana de 0,245 wt%. A composição da Cal Ib foi quantificada através de 13 análises químicas pontuais, revelando conteúdos menores de MnO e MgO com valores de concentração medianos de 0,321 e 0,208 wt%, respectivamente; em quantidades traço destaca-se o Ce₂O₃ com concentração mediana de 0,035 wt%. A composição da última geração de calcite observada no paleosolo carbonato (Cal II) foi quantificada com recurso a 15 análises químicas pontuais, revelando conteúdos menores de MnO, FeO e MgO com valores de concentração medianos de 0,458, 0,227 e 0,218 wt%, respectivamente.

Por último, a composição da calcite que se encontra no halo de metassomatismo que afecta os basaltos foi estabelecida com recurso a 10 análises químicas pontuais e apresenta valores de concentração medianos de MnO, FeO, MgO de 0,675, 0,603 e 0,331 wt%, respectivamente; é de realçar o valor de concentração máximo obtido para ZnO de 0,091 wt%.

Face aos dados obtidos, as composições das calcites analisadas são próximas da ideal (Figura VI.21) e são dadas por:

- (i) Cal Ia (paleosolo carbonatado) – (Ca_{0,990} Mg_{0,006}) CO₃
- (ii) Cal Ib (paleosolo carbonatado) – (Ca_{0,985} Mn_{0,005} Mg_{0,005} Fe_{0,003}) CO₃

- (iii) *Cal II* (paleosolo carbonatado) – $(\text{Ca}_{0,983} \text{Mn}_{0,007} \text{Mg}_{0,006} \text{Fe}_{0,003}) \text{CO}_3$
- (iv) *Cal I* (cimento fácies siliciclásticas) – $(\text{Ca}_{0,974} \text{Mg}_{0,018} \text{Fe}_{0,008} \text{Mn}_{0,001}) \text{CO}_3$
- (v) *Cal I* (fracturas fácies siliciclásticas) – $(\text{Ca}_{0,981} \text{Mn}_{0,014} \text{Mg}_{0,004} \text{Fe}_{0,001}) \text{CO}_3$
- (vi) *Cal I* (metassomatismo basaltos) – $(\text{Ca}_{0,970} \text{Fe}_{0,010} \text{Mg}_{0,009} \text{Mn}_{0,008}) \text{CO}_3$

Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

No que respeita às composições obtidas para dolomite, irão ser igualmente retractadas em função das gerações e subgerações em diferentes fácies reportadas na caracterização petrográfica. Foi obtido um total de 92 análises químicas pontuais.

A composição da *Dol I* que cimenta a fácies siliciclástica foi quantificada através de 15 análises químicas pontuais, revelando valores de concentração medianos em quantidades maiores de CaO, MgO, MnO de 29,535, 20,665 e 1,344 wt%, respectivamente. Em relação aos conteúdos menores, destaca-se o FeO com valor de concentração mediano de 0,212 wt%, respectivamente.

Foi possível analisar as matrizes das diferentes litofácies das “Dolomias em plaquetas”, distinguindo-se a fácies cinzenta com disseminação de mineralização e a fácies rosa ubíqua em toda a extensão da faixa mesozóica, mas que se encontra no seio de um corredor estrutural, indo ao encontro do tópico (iii) apresentado no preâmbulo deste subcapítulo. Desta forma, a matriz da fácies cinzenta revela valores de concentração médios de CaO, MgO, FeO e MnO de 29,799, 20,175, 0,676 e 0,112 wt%, respectivamente; é de realçar a presença sistemática de BaO e ZnO por ordem de importância. Foram igualmente analisados os domínios onde se observam os processos acoplados de dissolução e reprecipitação associados à disseminação da mineralização (*i.e. boxworks*). Esta dolomite apresenta valores de concentração médios de CaO, MgO, FeO, MnO de 29,131, 15,466, 6,963 e 1,710 wt%, respectivamente. Por sua vez, a composição da matriz fácies rosa foi quantificada com base em 9 análises e apresenta valores de concentração medianos de CaO, MgO, FeO e MnO de 29,921, 20,681, 0,772, 0,093 wt%, respectivamente; é de realçar a presença quase sistemática de ZnO, com um valor de concentração máximo de 710 ppm.

No que refere às dolomites identificadas no paleosolo carbonatado destacam-se dois grupos principais de análises referentes aos diferentes aspectos matriciais e aos diferentes preenchimentos das fracturas mineralizadas reportados no capítulo V – Caracterização petrográfica. Quanto aos diferentes preenchimentos matriciais, a composição da *Dol Ia* foi quantificada através de 7 análises químicas pontuais, revelando valores de concentração medianos de CaO, MgO, FeO e MnO de 32,334, 16,748, 2,322 e 1,028 wt%; são de realçar, por ordem de importância, os conteúdos sistemáticos em quantidades traço de Ce_2O_3 e Na_2O e quase sistemáticos de ZnO e TiO_2 . A composição da *Dol Ib* foi avaliada através de 6 análises químicas pontuais, revelando valores de concentração de CaO, MgO, MnO e FeO de 30,475, 18,250, 2,833 e 0,555 wt%, respectivamente; apresenta, por ordem de importância, conteúdos traço quase sistemáticos de Ce_2O_3 e Na_2O . A composição da *Dol Fe I* foi caracterizada com recurso a 9 análises químicas pontuais e de acordo com os dados analíticos disponíveis apresenta valores de concentração medianos de CaO, MgO, FeO e MnO de 32,815, 15,609, 2,847 e 1,221 wt%, respectivamente, com destaque para os valores de concentração quase sistemáticos de Ce_2O_3 e La_2O_3 .

Quanto às dolomites que selam as fracturas mineralizadas, identificaram-se duas gerações composicionalmente distintas, reconhecendo-se, à luz do quadro paragenético, uma tendência evolutiva de *Dol Fe II* para *Dol II*. A composição da *Dol Fe II* foi avaliada com recurso a 20 análises químicas pontuais e de acordo com os dados analíticos disponíveis apresenta valores de concentração medianos de CaO, MgO, FeO e MnO de 32,706, 15,919, 3,080, 1,094 wt%, respectivamente, com destaque para os valores de concentração sistemáticos de Ce_2O_3 . Por último, a composição da *Dol II* foi avaliada com

recurso a 12 análises químicas pontuais e de acordo com os dados analíticos disponíveis apresenta valores de concentração medianos CaO, MgO, FeO e MnO de 30,988, 17,732, 1,955 e 0,709 wt%, respectivamente; destacam-se os valores de concentração sistemáticos, por ordem de importância, Na₂O, ZnO e quase sistemáticos de Ce₂O₃ e BaO. Como exposto no capítulo VI – Caracterização petrográfica, a predominância da componente ankerítica da *Dol Fe II* nas imediações dos sulfuretos sugere o incremento da actividade do ferro no sistema; o preenchimento posterior referente à *Dol II* apresenta uma componente ankerítica sucessivamente mais pobre, aproximando-se da dolomítica ideal.

Face aos dados obtidos, as composições das dolomites analisadas apresentam-se próximas da ideal e são dadas por:

- (i) *Dol I* (cimento fácies siliciclásticas) – (Ca_{0,990} (Mg_{0,968} Mn_{0,036} Fe_{0,006}) (CO₃)₂)
- (ii) *Dol I* (matriz fácies cinzenta “Dolomias em plaquetas”) - (Ca_{1,019} (Mg_{0,960} Fe_{0,018} Mn_{0,003}) (CO₃)₂)
- (iii) *Dol II* (boxworks fácies cinzenta “Dolomias em plaquetas”) - (Ca_{1,014} (Mg_{0,749} Fe_{0,186} Mn_{0,047}) (CO₃)₂)
- (iv) *Dol I* (matriz fácies rosa “Dolomias em plaquetas”) - (Ca_{1,008} (Mg_{0,968} Fe_{0,020} Mn_{0,003}) (CO₃)₂)
- (v) *Dol Ia* (paleosolo carbonatado) - (Ca_{1,113} (Mg_{0,800} Fe_{0,062} Mn_{0,028}) (CO₃)₂)
- (vi) *Dol Ib* (paleosolo carbonatado) - (Ca_{1,041} (Mg_{0,867} Mn_{0,077} Fe_{0,015}) (CO₃)₂)
- (vii) *Dol II* (paleosolo carbonatado) - (Ca_{1,040} (Mg_{0,883} Fe_{0,052} Mn_{0,026}) (CO₃)₂)
- (viii) *Dol Fe I* (paleosolo carbonatado) - (Ca_{1,133} (Mg_{0,747} Fe_{0,076} Mn_{0,033}) (CO₃)₂)
- (ix) *Dol Fe II* (paleosolo carbonatado) - (Ca_{1,127} (Mg_{0,767} Fe_{0,083} Mn_{0,030}) (CO₃)₂)

VI.3 – ÓXIDOS

Goethite

Como estabelecido na caracterização petrográfica, as fases óxidas e hidróxidas de Fe no sistema estão presentes em quase todas as etapas, desde a sedimentação até aos processos mineralizante e pós mineralizantes. Foram obtidas análises de goetite em duas fácies mineralizadas: (i) óxidos e hidróxidos de Fe III de hábito botrioidal na fácies siliciclásticas resultante do processo de oxidação que é responsável pela alteração dos sulfuretos, texturalmente evidenciado por envolver os sulfuretos e anterior à fracturação com precipitação de malaquite e (ii) os óxidos/hidróxidos de Fe II do paleosolo carbonatado, também resultantes de um processo de oxidação que concorre para a alteração dos sulfuretos por intermédio de (micro-)fracturas ou pseudomorfoses

No que refere à goethite da fácies siliciclástica, destacam-se os conteúdos em CuO e o SiO₂ com valores médios de concentração de 5,686 e 2,544 wt%, respectivamente. No que refere às quantidades menores, destacam-se de forma sistemática uma quantidade significativa de impurezas, nomeadamente e por ordem de relevância, o As₂O₅, V₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅, CaO, Nb₂O₅, com valores de concentração médios de 0,538, 0,480, 0,276, 0,268, 0,209, 0,120 wt%, respectivamente. Observa-se a presença sistemática de CoO, SO₃, PbO, MgO e Na₂O, com valores de concentração em quantidades traço médios de 0,098, 0,085, 0,057, 0,046 e 0,028 wt%, respectivamente. No que refere à goethite do paleosolo carbonatado esta apresenta de forma sistemática e por ordem de relevância, CuO, Nb₂O₅, SO₃, CoO, ZrO₂, BaO, P₂O₅, com valores de concentração medianos de 0,783, 0,118, 0,105, 0,069, 0,040, 0,038, 0,023 wt%. As variações composicionais obtidas para as análises de ambas as fácies podem ser descritas pelo vector de substituição $[Fe]_{-2}^{3+}[R]_{+1}^{2+}[R]_{+1}^{4+}$, justificando assim a incorporação de metais divalentes e tetravalentes na estrutura, como o Cu e o Si (figura VI.10). Contudo, no caso particular das goethites descritas na fácies siliciclástica, coloca-se a dúvida se tal acréscimo em Cu poderá ser aparente, justificado pela interferência por contaminação, dadas as relações texturais colocadas em evidência com a malaquite e alguns sulfuretos de Cu.

De acordo com os dados disponíveis, a composição média das goethites descritas na fácies siliciclástica apresenta um desvio significativo da composição ideal e é descrita por – **(Fe_{0,836} Cu_{0,110} Si_{0,033} Ca_{0,006} P_{0,003} As_{0,002} V_{0,002} Al_{0,002} Co_{0,002} S_{0,001} Mg_{0,001}) O(OH)**. Por sua vez, a composição mediana da goethite descrita no paleosolo carbonatado apresenta uma composição mais próxima da ideal descrita por – **(Fe_{0,974} Cu_{0,017} Co_{0,002} Zr_{0,001} S_{0,001}) O(OH)**.

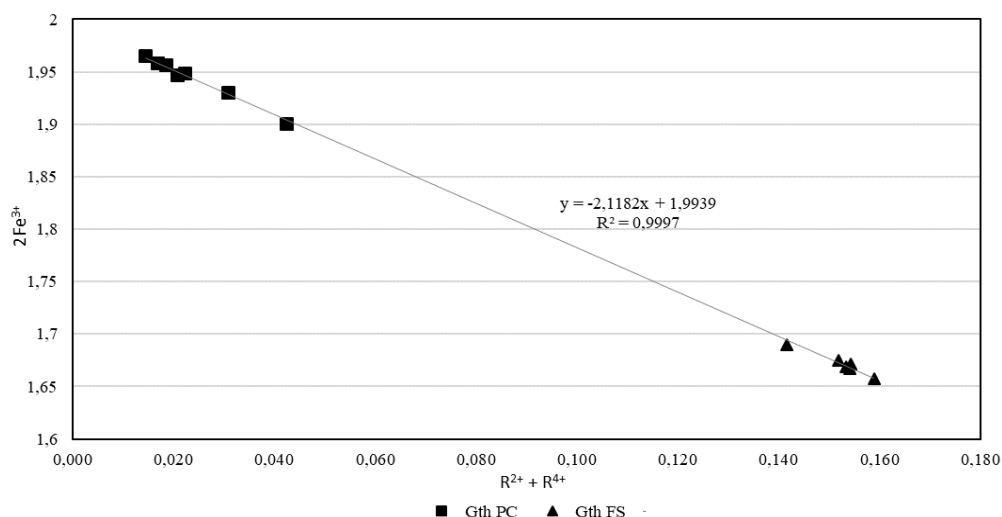


Figura VI. 10 - Projeção do vector de substituição $[Fe]_{-2}^{3+}[R]_1^{2+}[R]_1^{4+}$, documentando as permutas do Fe pelos iões divalentes e tetravalentes nas goethites analisadas. Abreviatura da goethite segundo Whitney e Evans (2010).

VI.4 – SILICATOS

Grupo dos feldspatos

Tendo em consideração a natureza grauvacóide de uma parte substancial dos litoclastos observados ao microscópio óptico, foram reconhecidos grãos de feldspato potássico que apresentam indícios variáveis de hidrólise, concorrendo para o desenvolvimento de domínios mais ou menos argilosos que irão ser abordados subsequentemente.

Os feldspatos integram o grupo dos tectossilicatos e são caracterizados pela fórmula geral MT_4O_8 , onde idealmente a posição tetraédrica T é preenchida pelos catiões Si^{4+} e Al^{3+} e a posição M é ocupada preferencialmente pelos catiões K^+ , Na^+ e Ca^{2+} . Foram obtidas 17 análises de feldspatos potássicos revelando uma variabilidade composicional relativamente baixa com valores de concentração medianos em K_2O , Na_2O , BaO , FeO e CaO de 16,350, 0,516, 0,110, 0,048 e 0,017 wt%, respectivamente. Foram calculadas as concentrações molares dos constituintes maiores apresentando valores variáveis de Or₉₅₋₉₉, com variação da molécula Ab entre Ab₁₋₅ (figura VI.11). Os resultados obtidos revelam pontualmente substituições que são justificadas pela incorporação de Ba e Ca na estrutura, com consequente criação de lacunas. Importa realçar os valores acrescidos quase sistemáticos de Ba, que poderão representar interferências analíticas resultantes de contaminação, dadas das relações espaciais com barite.

De acordo com os dados disponíveis, a composição mediana dos mineraloclastos de feldspato potássico é dada por – **(K_{0,956} Na_{0,046} Ba_{0,002}) (Si_{3,019} Al_{0,971})O_{8,000}**

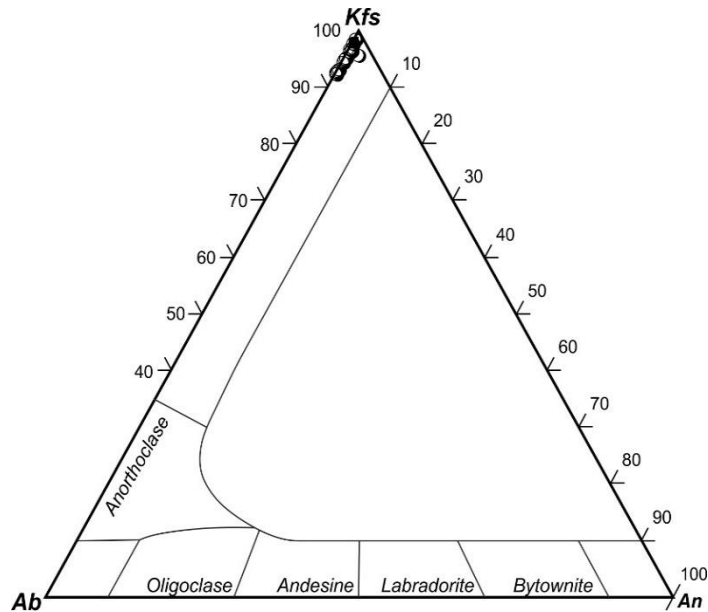


Figura VI. 11 - Diagrama triangular An% (Anortite) - Ab% (Albite) - Kfs% (feldspato potássico) (adaptado de Deer et al., 2008); percentagens das frações molares calculadas com base nas proporções catiónicas de Ca, Na e K.

Grupo das micas potássicas dioctaédricas

As micas potássicas dioctaédricas foram alvo de análise nos halos metassomáticos da fácies siliciclástica e são interpretadas como resultando da alteração dos feldspatos, cujas evidências mineralógicas apontam para a contemporaneidade com o processo conducente à formação de *Py FS*; foram, igualmente, analisados os filosilicatos potássicos dos halos metassomáticos que afectas os basaltos.

A mica di-octaédrica pode ser representada pela fórmula geral $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH,F)_2$ (Bailey, 1984; Deer et al., 2008). As principais substituições desta fase mineral podem ser caracterizadas pelas permutas catiónicas que podem ocorrer:

- (i) na posição dodecaédrica, onde o K é substituído por Na, Rb, Cs, Ca, Ba;
- (ii) na posição octaédrica em que o Al é substituído por Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Li, Cr, Ti, V e
- (iii) na posição tetraédrica com diferentes proporções entre o Si e Al.

A projecção $(R^{3+})_{tot}$ versus $(R^{2+})^{vi} + (Si^{iv} - 3)$ coloca em evidência o carácter dioctaédrico das micas potássicas observadas no halo de alteração da fácies siliciclástica. Por sua vez, a projecção de $(R^{+})^{xii} + (Al^{3+})^{iv}$ versus $(Si^{4+})^{iv} + \square^{xii}$ permite colocar em evidência os desvios das composições obtidas, denunciando variações composicionais que se aproximam da composição ideal da ilite (Figura VI.13), com perda de catiões monovalentes na posição dodecaédrica e ganho de Si na posição tetraédrica, como se observa na composição média dada por – $(K_{0,720} Na_{0,045} Ca_{0,013} Ba_{0,003}) (Al_{1,705} Mg_{0,187} Fe_{0,070} Ti_{0,067} Cr_{0,004}) (Si_{3,297} Al_{0,704}) O_{10,000} (OH)_{2,000}$.

Os filosilicatos que se observam no halo de alteração dos basaltos apresentam valores de concentração medianos de SiO₂, FeO, Al₂O₃, K₂O, MgO, CaO, Cr₂O₃ de 58,658, 13,995, 8,394, 4,739, 0,277, 0,106 wt%, respectivamente. De acordo com os dados disponíveis, a composição obtida – **(K_{0,734} Ca_{0,020} Na_{0,002}) (Fe_{0,807} Mg_{0,487} Al_{0,791} Cr_{0,006}) (Si_{4,047}O₁₀) (OH)₂** – é compatível com a fórmula ideal da celadonite – **K (Mg, Fe²⁺)(Fe³⁺, Al) □ (Si₄O₁₀) (OH)₂**, que na adaptação de Tischendorf *et al.* (2004, 2007) se projecta no campo da ferroaluminoceladonite (figura VI.12), mas com perdas de catiões monovalentes que se tornam visíveis com a projecção do desvio ilítico. Deste modo, as análises em causa representam uma degradação das micas e embora as perdas de catiões monovalentes sejam compensadas por ganhos em sílica traduzido no desvio ilítico (figura VI.13), este processo não traduz uma substituição, mas um processo de hidrólise das micas devido a processos de meteorização/lixiviação química subsequentes.

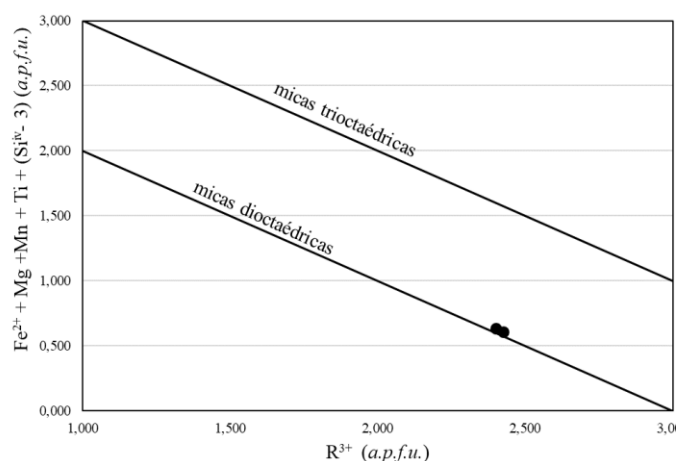


Figura VI. 12 - Projecção dos conteúdos catiónicos expressos pela relação $R3+$ vs $Fe+Mg+Mn+Ti+(Si-3)$ em a.p.f.u. das micas dioctaédricas observadas no halo de alteração da fácies siliciclástica

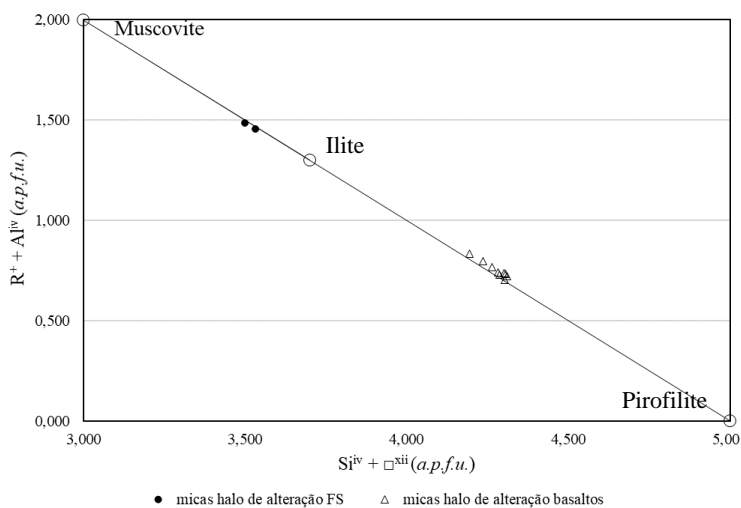


Figura VI. 14 - Projecção $(Al)^{iv} + (R^+)^{xii}$ vs. $(Si)^{iv} + \square^{xii}$ documentando o efeito do vector de substituição pirofilitico das micas dioctaédrica identificadas no halo de redução da fácies siliciclástica e das micas do halo de argilização nos basaltos.

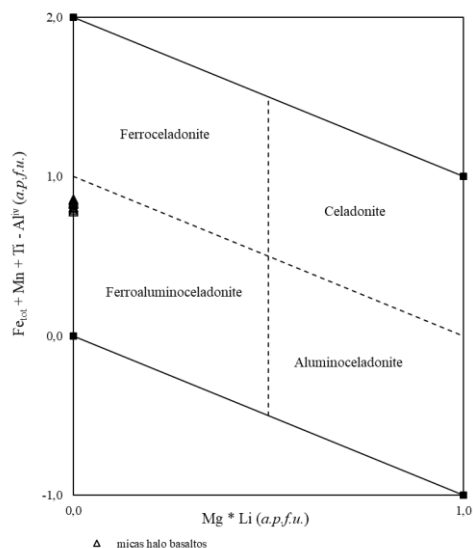


Figura VI. 13 - Descriminação das micas dioctaédricas identificadas nos halos de argilização dos basaltos. Projecção binária do $Fe_{tot} + Mn + Ti - Al^{iv}$ vs $Mg * Li$ adaptado de Tischendorf *et al.* (2004, 2007).

Grupo das argilas

Face à ausência de dados de natureza estrutural e atendendo ao ambiente de formação em que se desenvolve a associação mineral em estudo, as fases alumino-silicatadas do grupo da caulinite analisadas foram classificadas como caulinite. Foram obtidas 9 análises químicas pontuais de caulinite em dois contextos diferentes: (i) nos halos de alteração da fácies siliciclásticas, onde a caulinite faz parte da matriz e (ii) no paleosolo carbonatado, onde colmata os espaços gerados por incremento de permeabilidade secundária. A composição da caulinite na fácies siliciclástica foi avaliada com base em 3 análises químicas pontuais e de acordo com os dados analíticos obtidos revela valores de concentração médios de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ de 47,823, 40,311 e 0,125 wt%, respectivamente; apresenta conteúdos traço de forma sistemática como o Cr₂O₃, CaO, MgO, K₂O e Na₂O, por ordem de importância. Por sua vez, a composição da caulinite observada na fácies siliciclástica foi avaliada com recurso a 6 análises químicas pontuais e apresenta valores de concentração de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e CaO de 46,944, 40,072, 0,337 e 0,179 wt%, respectivamente; revela conteúdos traço médios de K₂O, MgO, Cr₂O₃, Cl, Na₂O e Mn₂O₃, por ordem de importância, com valores de concentração de 0,091, 0,074, 0,057, 0,043 e 0,025, respectivamente.

Face aos dados obtidos, a composição das caulinites aproxima-se da estequiometria ideal e é definida por:

- (i) *Kln I* (halo de alteração fácies siliciclástica) – (Al_{1,987} Fe_{0,004} Ca_{0,003} Mg_{0,002} K_{0,001} Na_{0,001}) (Si_{2,001} O₅)(OH, F, Cl)_{4,000}
- (ii) *Kln I* (matriz paleosolo carbonatado) – (Al_{1,974} Fe_{0,010} Ca_{0,008} K_{0,005} Mg_{0,005} Cr_{0,004} Na_{0,003} Mn_{0,002}) (Si_{1,984} Al_{0,022} O₅)(OH, F, Cl)_{4,000}

Um das fases cuja composição foi avaliada no halo de alteração dos basaltos foi a esmectite. A composição foi estudada com recurso a 3 análises químicas pontuais e de acordo com os dados obtidos, apresenta valores médios de concentração de SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO, K₂O e Na₂O de 62,492, 15,028, 8,405, 6,273, 1,993, 0,189 e 0,076 wt%, respectivamente.

De acordo com os dados disponíveis, a composição da esmectite aproxima-se do termo ideal da Montmorillonite cálcica e é dada por:

- (i) *Sme* (halo de alteração basaltos) - (Ca_{0,138} K_{0,016} Na_{0,009} □_{0,167}) (Al_{1,133} Mg_{0,605} Fe_{0,454} Cr_{0,005}) (Si_{4,034} O₁₀).nH₂O

VI.5 – SULFATOS

Barite (BaSO₄)

A barite compreende uma das fases do evento mineralizante descrita em duas das três fácies mineralizadas distintas: (i) na fácies siliciclástica encontra-se intercrescida com a djurleite com fenómenos de corrosão e brechificação posteriores e (ii) no paleosolo carbonatado com duas gerações distintas desenvolvendo inicialmente agregados prismáticos alongados de granularidade grosseira contemporâneos dos sulfuretos e, tardiamente, grãos de granularidade fina, subesféricos, associados a anidrite e monazite e após precipitação dos sulfuretos.

No que refere à fácies siliciclástica, apenas foi possível adquirir uma análise química pontual e os valores de concentração obtidos poderão não ser representativos. Ainda assim, esta fase apresenta valores de concentração em BaO, SO₃ e CuO de 55,902, 35,601 e 4,124 wt%, respectivamente. Em quantidades menores destacam-se o TiO₂, CaO, Al₂O₃ e SiO₂ com valores de concentração de 0,656, 0,193, 0,133 e

0,127 wt%, respectivamente; em quantidade traço, apenas o SrO se encontra acima do limite de detecção com concentração de 0,048 wt%. Uma primeira análise revela que os valores de concentração são atípicos, comparativamente à composição ideal, com destaque para o CuO e TiO₂. A possível permuta isovalente entre Ba²⁺ e Cu²⁺ poderá não representar um vector de substituição fidedigno, dadas as relações texturais que esta fase estabelece com fases sulfuretadas de Cu, nomeadamente, a djurleite; torna-se impossível de avaliar essa permuta devido a efeitos de subamostragem (n=1). Quanto à barite analisada no paleosolo carbonatado obteve-se 7 análises químicas pontuais, com destaque para os valores de concentração medianos de BaO e SO₃ de 66,008 e 34,500 wt%, respectivamente; esta fase mineral apresenta ainda valores sistemáticos em TiO₂, SrO e Al₂O₃ de 0,654, 0,160 e 0,025 wt%, respectivamente. Atendendo à composição sistematicamente inferior à ideal, é de realçar a incorporação dos elementos supracitados na estrutura da barite obtida. Desta forma, os valores de concentração dos elementos divalentes, trivalentes e tetravalentes que incorporam a estrutura da barite podem ser justificados com 3 mecanismos de substituição descritos por:

- (i) $R^{2+} \rightleftharpoons R^{2+}$
- (ii) $2R^{2+} \rightleftharpoons R^{4+} + \square$
- (iii) $3R^{2+} \rightleftharpoons 2R^{3+} + \square$

Contabilizando os elementos supracitados com valores de concentração superiores aos limites de detecção, o vector compósito é dado por $-[Ba]_{-6}^{2+}[Sr]_1^{2+}[Al]_2^{3+}[Ti]_1^{4+}\square_2$, colocado em evidência na figura VI.15.

De acordo com os dados disponíveis, a composição da barite que se encontra na fácies siliciclástica é dada por $-(Ba_{0,820} Cu_{0,117} Ti_{0,019} Ca_{0,008} Al_{0,006} Si_{0,005}) SO_4$. Por sua vez, a composição da barite descrita no paleosolo carbonatado apresenta conteúdos medianos descritos por $-(Ba_{0,986} Ti_{0,019} Sr_{0,004} Al_{0,001}) SO_4$.

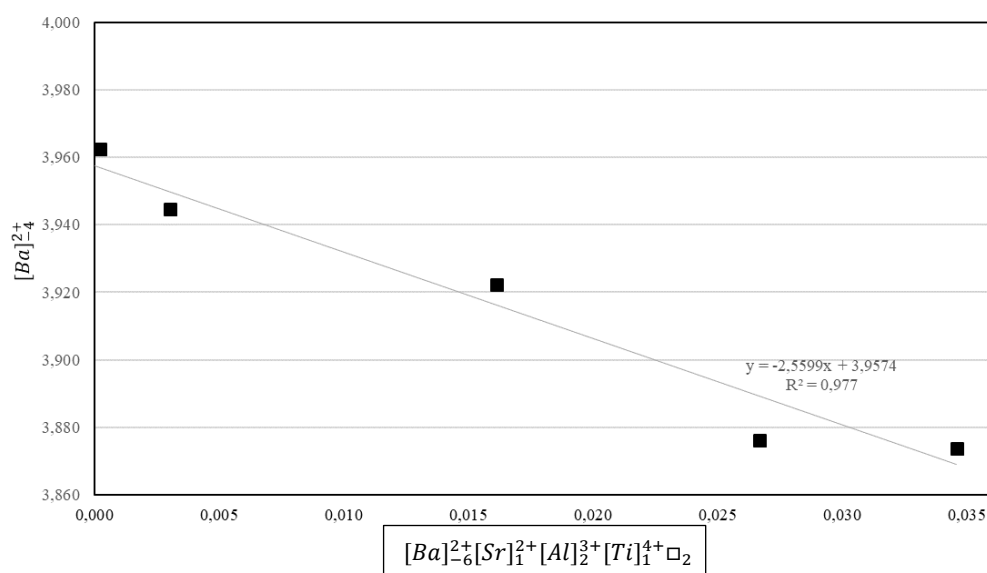


Figura VI. 15 – Projecção do vector compósito de substituição $[Ba]_{-6}^{2+}[Sr]_1^{2+}[Al]_2^{3+}[Ti]_1^{4+}\square_2$ referente às análises de barite (brt I) obtidas no paleosolocarbonatado.

Anidrite (CaSO₄)

A anidrite corresponde a uma das fases identificadas nas fracturas mineralizadas do paleosolo carbonatado. À semelhança da barite II, desenvolve-se durante a alteração/oxidação dos sulfuretos com a disponibilização de S no sistema. Foram adquiridas somente 3 análises devido à granularidade muito fina e apresentam, por ordem de relevância, conteúdos médios em SO₃, CaO, MgO, CuO e SiO₂ de 57,337, 41,129, 0,114, 0,074 e 0,043 wt%, respectivamente. Face aos dados obtidos, a composição média para a anidrite é próxima da ideal e é dada por – (Ca_{1,017} Mg_{0,004} Cu_{0,002} Si_{0,001}) SO₄.

VI.6 – FOSFATOS

Monazite

A monazite representa uma das fases minerais que foi descrita em dois contextos distintos: (i) no halo de alteração das fácies siliciclásticas, apresentando-se francamente alterada com um traçado irregular sugerindo uma dissolução parcial e (ii) nos domínios de fracturação do paleosolo carbonatado, sugerindo uma neoformação contemporânea ou associada ao evento de alteração com deposição nas imediações dos sulfuretos; subsistem dúvidas quanto à sua posição relativa na paragénese mineral. Obtiveram-se 3 análises químicas pontuais no halo de alteração da fácies siliciclástica, não tendo sido possível adquirir no contexto das fracturas, por força da fina granularidade.

A fórmula geral da monazite é dada por MTO₄, onde: M = ETR, Th, Ca e K e T = P ± As ± V (*e.g.* Kolitsch e Holtstam, 2004; Ondrejka *et al.*, 2007). Face às composições obtidas destacam-se, por ordem de relevância, o P₂O₅, Ce₂O₃, Nd₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃ e o Pr₂O₃, com valores de concentração médios em wt% de 29,927, 29,810, 15,688, 10,889, 5,538, 4,227, respectivamente. Em quantidades menores e traço destacam-se, por ordem de relevância, o Gd, Th, Ca, Ho, Dy, Eu, Y e K com valores de concentração médios de 0,950, 0,675, 0,407, 0,302, 0,265, 0,202, 0,027 wt%, respectivamente. A carência de dados não permite colocar em evidência as permutas catiónicas entre ETR e catiões monovalente, divalentes e/ou trivalentes; contudo, é possível observar que a variabilidade das análises obtidas com a projecção do P *versus* ETR é inferior face à estequiometria ideal (Figura VI.16). A composição média obtida é dada por – (Ce_{0,428} Nd_{0,220} La_{0,158} Sm_{0,075} Pr_{0,061} Gd_{0,012} Ca_{0,008} Th_{0,006} Ho_{0,005} Y_{0,004} Dy_{0,004} Eu_{0,004} K_{0,001}) (P_{0,996} As_{0,001})

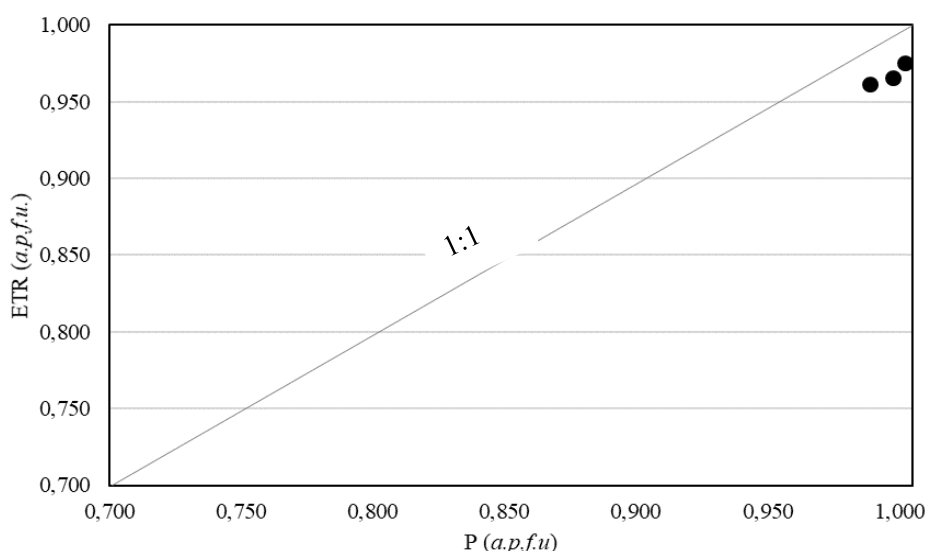


Figura VI. 16 - Projecção P vs. ETR em (a.p.f.u.) para a totalidade de monazites analisadas

Tabela VI. 3 – Tabelas de amplitude composicional (mínimo, maximo, média, mediana, desvio padrão, primeiro quartil e terceiro quartil) em wt% das espécies minerais sulfuretadas analisadas. Abreviaturas dos minerais segundo Withney e Evans (2010)

Bn							
wt%	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão	Mediana	Q1	Q3
Ag+	0,000	0,121	0,042	0,031	0,038	0,016	0,060
As5+	0,000	0,120	0,008	0,017	0,000	0,000	0,008
Au+	0,000	0,063	0,008	0,015	0,000	0,000	0,013
Bi3+	0,000	0,051	0,002	0,009	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,000	0,080	0,014	0,018	0,007	0,000	0,027
Co2+	0,000	0,069	0,012	0,015	0,006	0,000	0,021
Cu+	61,498	64,380	62,402	0,527	62,340	62,068	62,650
Fe3+	9,304	12,118	10,656	0,434	10,702	10,464	10,910
Ge4+	0,000	0,040	0,004	0,009	0,000	0,000	0,000
In3+	0,000	0,058	0,014	0,018	0,002	0,000	0,029
Mn2+	0,000	0,058	0,008	0,013	0,000	0,000	0,012
Ni2+	0,000	0,084	0,011	0,019	0,000	0,000	0,017
Pb2+	0,000	0,203	0,036	0,043	0,025	0,000	0,057
S2-	25,397	26,171	25,827	0,193	25,835	25,693	25,989
Sb2-	0,000	0,083	0,010	0,016	0,000	0,000	0,015
Se4+	0,000	0,060	0,008	0,013	0,000	0,000	0,013
Sn4+	0,000	0,059	0,011	0,016	0,000	0,000	0,020
Zn2+	0,000	0,174	0,048	0,049	0,040	0,003	0,069

Mrc							
wt%	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mediana		
Ag+	0,000	0,039	0,013	0,014	0,009		
As-	0,000	0,012	0,002	0,004	0,000		
Au+	0,000	0,063	0,023	0,025	0,009		
Cd2+	0,000	0,040	0,009	0,012	0,005		
Co2+	0,000	0,047	0,020	0,016	0,014		
Cu2+	0,178	0,396	0,307	0,072	0,308		
Fe2+	45,740	46,444	46,075	0,185	46,056		
Ge4+	0,000	0,029	0,003	0,009	0,000		
In3+	0,000	0,067	0,027	0,022	0,020		
Mn2+	0,000	0,025	0,007	0,008	0,006		
Mo6+	0,009	0,068	0,042	0,021	0,046		
Ni2+	0,000	0,038	0,015	0,015	0,016		
Pb2+	0,012	0,435	0,142	0,114	0,134		
S-	53,390	53,806	53,588	0,152	53,558		
Sb-	0,000	0,021	0,002	0,007	0,000		
Se-	0,000	0,039	0,011	0,014	0,008		
Sn4+	0,000	0,019	0,005	0,008	0,000		
Te-	0,000	0,040	0,012	0,014	0,004		
Zn2+	0,000	0,094	0,040	0,031	0,051		

Py FS							
wt%	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mediana		
Ag+	0,000	0,059	0,013	0,019	0,000		
As-	0,102	1,792	0,502	0,430	0,323		
Au+	0,000	0,049	0,013	0,017	0,000		
Cd2+	0,000	0,076	0,012	0,019	0,000		
Co2+	0,000	0,056	0,018	0,014	0,015		
Cu2+	0,839	2,577	1,579	0,457	1,465		
Fe2+	44,742	45,781	45,412	0,267	45,480		
Ge4+	0,000	0,006	0,001	0,002	0,000		
In3+	0,000	0,066	0,014	0,018	0,000		
Mn2+	0,000	0,041	0,009	0,012	0,003		
Mo6+	0,000	0,075	0,031	0,022	0,029		
Ni2+	0,000	0,045	0,010	0,015	0,000		
Pb2+	0,000	0,042	0,008	0,014	0,000		
S-	52,200	53,582	53,104	0,295	53,121		
Sb-	0,000	0,076	0,020	0,019	0,019		
Se-	0,000	0,017	0,003	0,006	0,000		
Sn4+	0,000	0,057	0,006	0,015	0,000		
Te-	0,000	0,041	0,009	0,016	0,000		
Zn2+	0,000	0,153	0,029	0,043	0,001		

Py DP							
wt%	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão			
Ag+	0	0,027	0,008	0,011			
As-	0	0,056	0,024	0,024			
Au+	0	0,065	0,016	0,028			
Cd2+	0	0,035	0,016	0,016			
Co2+	0,003	0,03	0,019	0,010			
Cu2+	0	0	0,000	0,000			
Fe2+	45,568	46,137	45,821	0,205			
Ge4+	0	0,011	0,003	0,005			
In3+	0	0,03	0,017	0,011			
Mn2+	0	0,032	0,015	0,014			
Mo6+	0,025	0,093	0,050	0,026			
Ni2+	0	0,047	0,021	0,021			
Pb2+	0	0,052	0,029	0,019			
S-	51,962	53,312	52,908	0,550			
Sb-	0	0,041	0,015	0,017			
Se-	0	0,039	0,010	0,017			
Sn4+	0	0,079	0,021	0,034			
Te-	0	0,053	0,024	0,021			
Zn2+	0	0,046	0,016	0,019			

Djurl PC							
wt%	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mediana		
Ag+	0,000	0,132	0,043	0,038	0,036		
As5+	0,000	0,038	0,009	0,013	0,000		
Au+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Cd2+	0,000	0,051	0,015	0,017	0,009		
Co2+	0,000	0,017	0,007	0,007	0,005		
Cu+	73,123	74,825	73,748	0,500	73,648		
Cu2+	3,744	4,738	4,483	0,314	4,632		
Fe2+	0,017	0,103	0,048	0,027	0,048		
Ge4+	0,000	0,073	0,010	0,024	0,000		
In3+	0,000	0,044	0,008	0,015	0,000		
Mn2+	0,000	0,034	0,011	0,012	0,006		
Ni2+	0,000	0,045	0,008	0,015	0,000		
Pb2+	0,000	0,092	0,027	0,038	0,000		
S2-	20,814	21,140	21,001	0,100	21,001		
Sb2-	0,000	0,043	0,008	0,014	0,000		
Se4+	0,000	0,022	0,006	0,008	0,002		
Sn4+	0,000	0,058	0,007	0,019	0,000		
Zn2+	0,032	0,172	0,098	0,047	0,084		

Djurl FS							
wt%	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mediana		
Ag+	0,000	0,121	0,049	0,035	0,046		
As5+	0,000	0,036	0,007	0,010	0,000		
Au+	0,000	0,069	0,011	0,021	0,000		
Bi3+	0,000	0,016	0,001	0,003	0,000		
Cd2+	0,000	0,060	0,012	0,017	0,000		
Co2+	0,000	0,024	0,006	0,009	0,000		
Cu+	73,077	76,593	74,395	0,683	74,394		
Cu2+	2,027	4,829	4,195	0,698	4,471		
Fe2+	0,000	0,685	0,081	0,144	0,028		
Ge4+	0,000	0,034	0,005	0,010	0,000		
In3+	0,000	0,055	0,012	0,015	0,002		
Mn2+	0,000	0,032	0,005	0,009	0,000		
Ni2+	0,000	0,034	0,006	0,010	0,000		
Pb2+	0,000	0,125	0,033	0,042	0,006		
S2-	20,450	21,333	21,025	0,251	21,118		
Sb2-	0,000	0,056	0,009	0,015	0,000		
Se4+	0,000	0,060	0,008	0,017	0,000		
Sn4+	0,000	0,050	0,010	0,016	0,000		
Zn2+	0,000	0,208	0,079	0,059	0,077		

Dg Pc							
wt%	Média	Mediana	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Q1	Q3
Ag+	0,060	0,056	0,044	0,000	0,153	0,018	0,091
As5+	0,007	0,000	0,011	0,000	0,054	0,000	0,011
Au+	0,006	0,000	0,013	0,000	0,044	0,000	0,005
Bi3+	0,010	0,000	0,028	0,000	0,152	0,000	0,000
Cd2+	0,015	0,004	0,021				

Tabela VI. 4 – Tabelas de amplitude composicional (mínimo, maximo, média, mediana, desvio padrão, primeiro quartil e terceiro quartil) em wt% das calcictes e dolomites analisadas. Abreviaturas da calcicte e da dolomite segundo Withney e Evans (2010)

Cal Ia paleosolo carbonatado							
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Q1	Q3
TiO2	0,000	0,055	0,009	0,000	0,017	0,000	0,012
CO2	41,975	43,911	42,949	43,052	0,524	42,465	43,282
Ce2O3	0,000	0,091	0,023	0,000	0,032	0,000	0,053
La2O3	0,000	0,104	0,034	0,018	0,037	0,000	0,063
BaO	0,000	0,112	0,018	0,000	0,033	0,000	0,030
SrO	0,000	0,190	0,053	0,028	0,058	0,000	0,085
ZnO	0,000	0,131	0,029	0,021	0,034	0,000	0,045
FeO	0,000	0,751	0,188	0,044	0,256	0,005	0,457
MnO	0,000	1,825	0,412	0,173	0,517	0,036	0,892
CaO	51,051	55,428	53,846	54,284	1,227	52,581	54,701
MgO	0,131	0,363	0,255	0,245	0,060	0,212	0,323
Na2O	0,000	0,051	0,016	0,012	0,015	0,002	0,028

Cal I siliciclásticas (fracturas)							
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Q1	Q3
TiO2	0,000	0,071	0,013	0,000	0,022	0,000	0,019
CO2	42,270	43,947	42,984	42,784	0,493	42,511	43,479
Ce2O3	0,000	0,142	0,037	0,011	0,047	0,000	0,070
La2O3	0,000	0,124	0,029	0,006	0,037	0,000	0,057
BaO	0,000	0,073	0,019	0,000	0,029	0,000	0,051
SrO	0,000	0,014	0,001	0,000	0,003	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,089	0,025	0,022	0,028	0,000	0,039
FeO	0,000	0,117	0,043	0,041	0,035	0,012	0,063
MnO	0,050	1,634	0,957	0,971	0,396	0,711	1,176
CaO	52,539	55,294	53,743	53,648	0,688	53,129	54,271
MgO	0,095	0,249	0,154	0,142	0,042	0,116	0,187
Na2O	0,000	0,029	0,010	0,009	0,010	0,000	0,021

Dol I - Cimento fácies siliciclástica							
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Q1	Q3
BaO	0,000	0,077	0,013	0,001	0,021	0,000	0,023
CaO	28,872	30,113	29,519	29,535	0,359	29,290	29,785
Ce2O3	0,000	0,068	0,021	0,008	0,025	0,000	0,040
CO2	45,497	48,067	46,767	46,768	0,588	46,422	47,015
FeO	0,121	0,445	0,215	0,212	0,083	0,133	0,248
La2O3	0,000	0,050	0,008	0,000	0,014	0,000	0,013
MgO	20,057	21,441	20,720	20,665	0,326	20,532	20,912
MnO	1,043	1,748	1,338	1,344	0,145	1,256	1,399
Na2O	0,000	0,054	0,015	0,012	0,016	0,000	0,024
SrO	0,000	0,010	0,002	0,000	0,003	0,000	0,005
TiO2	0,000	0,004	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,057	0,017	0,011	0,020	0,000	0,040

Cal Ib paleosolo carbonatado					
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão
TiO2	0,000	0,005	0,000	0,000	0,001
CO2	42,740	45,390	43,715	43,647	0,860
Ce2O3	0,000	0,091	0,032	0,035	0,027
La2O3	0,000	0,080	0,027	0,012	0,028
BaO	0,000	0,043	0,006	0,000	0,012
SrO	0,000	0,072	0,007	0,000	0,020
ZnO	0,000	0,068	0,015	0,000	0,020
FeO	0,030	1,384	0,439	0,172	0,468
MnO	0,000	0,699	0,290	0,321	0,223
CaO	52,658	57,076	54,767	54,271	1,227
MgO	0,116	0,558	0,249	0,208	0,122
Na2O	0,000	0,014	0,005	0,005	0,004

Cal II paleosolo carbonatado							
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Q1	Q3
TiO2	0,000	0,015	0,002	0,000	0,004	0,000	0,000
CO2	42,504	44,129	43,111	42,955	0,493	42,742	43,526
Ce2O3	0,000	0,077	0,020	0,005	0,024	0,000	0,046
La2O3	0,000	0,070	0,019	0,008	0,022	0,000	0,036
BaO	0,000	0,073	0,008	0,000	0,019	0,000	0,000
SrO	0,000	0,004	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,174	0,028	0,000	0,048	0,000	0,032
FeO	0,058	0,584	0,275	0,227	0,139	0,182	0,405
MnO	0,008	1,877	0,638	0,458	0,469	0,388	0,896
CaO	51,870	55,301	53,627	53,824	1,002	52,885	54,352
MgO	0,130	2,973	0,406	0,218	0,688	0,182	0,279
Na2O	0,000	0,037	0,011	0,006	0,012	0,000	0,023

Cal I (metassomatismo basaltos)					
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão
TiO2	0,000	0,022	0,005	0,000	0,008
CO2	42,022	43,477	42,538	42,294	0,484
Ce2O3	0,000	0,150	0,053	0,049	0,050
La2O3	0,000	0,094	0,022	0,000	0,034
BaO	0,000	0,044	0,007	0,000	0,013
SrO	0,000	0,516	0,106	0,000	0,203
ZnO	0,000	0,097	0,021	0,002	0,031
FeO	0,019	1,187	0,605	0,603	0,357
MnO	0,000	0,836	0,504	0,675	0,319
CaO	51,584	54,792	52,782	52,217	1,106
MgO	0,000	0,672	0,342	0,331	0,200
Na2O	0,000	0,032	0,011	0,004	0,013

Dol I - Matriz fácies cinzenta "Dolomias em plaquetas"					
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão	
BaO	0,015	0,045	0,028	0,011	
CaO	29,503	30,267	29,799	0,290	
Ce2O3	0,000	0,069	0,029	0,028	
CO2	45,527	46,492	45,916	0,319	
FeO	0,544	0,807	0,676	0,108	
La2O3	0,000	0,039	0,014	0,016	
MgO	19,908	20,426	20,175	0,178	
MnO	0,076	0,137	0,112	0,022	
Na2O	0,000	0,033	0,014	0,015	
SrO	0,000	0,011	0,002	0,004	
TiO2	0,000	0,017	0,007	0,008	
ZnO	0,000	0,043	0,014	0,018	

Dol II - Boxworks fácies cinzenta "Dolomias em plaquetas"					
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão	
BaO	0,000	0,007	0,002	0,003	
CaO	28,908	29,368	29,131	0,139	
Ce2O3	0,000	0,059	0,018	0,022	
CO2	44,901	45,417	45,083	0,165	
FeO	5,778	7,795	6,963	0,713	
La2O3	0,000	0,057	0,021	0,023	
MgO	15,077	16,348	15,466	0,455	
MnO	1,578	1,768	1,710	0,065	
Na2O	0,000	0,009	0,004	0,004	
SrO	0,000	0,000	0,000	0,000	
TiO2	0,000	0,014	0,002	0,005	
ZnO	0,000	0,036	0,013	0,015	

Cal I (cimento fácies ciliciclásticas)							
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Q1	Q3
TiO2	0,000	0,075	0,006	0,000	0,018	0,000	0,000
CO2	42,187	43,896	43,039	42,912	0,441	42,662	43,464
Ce2O3	0,000	0,063	0,016	0,000	0,021	0,000	0,027
La2O3	0,000	0,105	0,032	0,003	0,037	0,000	0,071
BaO	0,000	0,061	0,004	0,000	0,014	0,000	0,002
SrO	0,000	0,072	0,004	0,000	0,016	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,100	0,023	0,014	0,030	0,000	0,034
FeO	0,000	1,341	0,593	0,525	0,463	0,030	1,011
MnO	0,000	0,170	0,066	0,057	0,051	0,035	0,109
CaO	51,958	54,663	53,170	53,092	0,688	52,658	53,819
MgO	0,089	1,824	0,817	0,708	0,663	0,196	1,737
Na2O	0,000	0,027	0,007	0,003	0,009	0,000	0,013

Dol Ia (paleosolo carbonatado)					
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão	
BaO	0,000	0,033	0,011	0,014	
CaO	29,100	33,190	31,332	1,658	
Ce2O3	0,000	0,126	0,034	0,042	
CO2	45,425	45,873	45,650	0,163	
FeO	1,808	3,576	2,615	0,599	
La2O3	0,000	0,020	0,004	0,007	
MgO	15,295	19,350	17,360	1,615	
MnO	0,390	1,159	0,790	0,331	
Na2O	0,003	0,063	0,016	0,020	
SrO	0,000	0,012	0,002	0,004	
TiO2	0,000	0,007	0,002	0,003	
ZnO	0,000	0,049	0,017	0,019	

Dol Fe I (paleosolo carbonatado)						
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	
BaO	0,000	0,013	0,001	0	0,004	
CaO	32,243	33,084	32,744	32,815	0,273	
Ce2O3	0,000	0,072	0,028	0,003	0,025	
CO2	45,051	45,809	45,344	45,3078	0,219	
FeO	2,570	3,689	2,908	2,709	0,302	
La2O3	0,000	0,063	0,021	0,011	0,024	
MgO	14,947	16,147	15,566	15,408	0,362	
MnO	0,969	1,825	1,395	1,719	0,335	
Na2O	0,000	0,029	0,008	0,004	0,009	
SrO	0,000	0,010	0,001	0	0,003	
TiO2	0,000	0,015	0,002	0	0,005	
ZnO	0,000	0,010	0,002	0,008	0,004	

Dol Ib (paleosolo carbonatado)					
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão	
BaO	0,000	0,002	0,000	0,001	
CaO	30,071	30,778	30,475	0,245	
Ce2O3	0,000	0,049	0,024	0,020	
CO2	45,719	46,160	45,944	0,150	
FeO	0,387	0,832	0,555	0,157	
La2O3	0,000	0,040	0,008	0,015	
MgO	18,056	18,397	18,250	0,121	
MnO	2,595	3,281	2,833	0,232	
Na2O	0,000	0,021	0,007	0,008	
SrO	0,000	0,009	0,003	0,004	
TiO2	0,000	0,006	0,001	0,002	
ZnO	0,000	0,015	0,003	0,006	

Dol I - Matriz fácies rosa "Dolomias em plaquetas"					
wt%	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão
BaO	0,000	0,042	0,014	0,001	0,017
CaO	29,213	30,376	29,890	29,921	0,363
Ce2O3	0,000	0,053	0,012	0,004	0,017
CO2	45,780	47,193	46,557	46,593	0,365
FeO	0,232	1,549	0,803	0,772	0,419
La2O3	0,000	0,047	0,015	0,012	0,015
MgO	19,210	21,211	20,637	20,681	0,564
MnO	0,000	0,222	0,096	0,093	0,069
Na2O	0,000	0,012	0,004	0,000	0,005
SiO	0,000	0,007	0,001	0,000	0,002
TiO2	0,000	0,033	0,005	0,000	0,011
ZnO	0,000	0,071	0,018	0,000	0,024

Tabela VI. 5 – Tabelas de amplitude composicional (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão, primeiro quartil e terceiro quartil) em wt% dos silicatos, óxidos, fosfatos e sulfatos analisados. Abreviaturas dos minerais segundo Withney e Evans (2010)

Br1 I - paelosolo carbonatado					
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão
Al2O3	0,000	0,087	0,030	0,025	0,027
BaO	65,321	67,596	66,170	66,008	0,663
CaO	0,031	0,536	0,132	0,063	0,167
CoO	0,000	0,012	0,003	0,000	0,005
CuO	0,000	0,034	0,005	0,000	0,012
FeO	0,000	0,077	0,029	0,022	0,030
MgO	0,000	0,041	0,010	0,001	0,015
SiO2	0,000	0,230	0,070	0,049	0,074
SO3	34,140	35,167	34,585	34,500	0,323
SrO	0,005	0,850	0,261	0,160	0,269
ThO2	0,000	0,282	0,087	0,000	0,108
TiO2	0,603	0,740	0,666	0,654	0,042

Mnz - halo de alteração fácies siliciclástica				
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Al2O3	0,000	0,246	0,083	0,115
As2O5	0,005	0,086	0,041	0,034
CaO	0,117	0,253	0,177	0,057
Ce2O3	28,439	30,995	29,810	1,052
Cl	0,044	0,057	0,049	0,006
Dy2O3	0,270	0,332	0,302	0,025
Eu2O3	0,115	0,419	0,265	0,124
F	0,330	0,390	0,367	0,027
Gd2O3	0,394	1,416	0,950	0,422
Ho2O3	0,081	0,652	0,407	0,240
K2O	0,014	0,046	0,027	0,014
La2O3	8,864	14,185	10,889	2,351
Lu2O3	0,000	0,118	0,078	0,055
Nb2O5	0,000	0,011	0,004	0,005
Nd2O3	12,489	17,653	15,688	2,282
P2O5	29,563	30,165	29,927	0,262
Pa2O5	0,000	0,058	0,035	0,025
Pr2O3	3,726	4,550	4,227	0,359
SiO2	0,047	0,377	0,178	0,143
Sm2O3	5,312	5,694	5,538	0,164
SO3	0,022	0,035	0,029	0,005
SrO	0,000	0,037	0,016	0,015
Ta2O5	0,000	0,051	0,029	0,022
ThO2	0,205	1,261	0,675	0,439
TiO2	0,000	0,106	0,035	0,050
Tm2O3	0,000	0,098	0,033	0,046
UO3	0,000	0,043	0,021	0,018
Y2O3	0,109	0,350	0,202	0,106
ZrO2	0,000	0,013	0,008	0,006

Ms - halo de alteração fácies siliciclástica				
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
TiO2	0,420	2,200	1,310	0,890
SiO2	48,834	49,017	48,926	0,091
Cr2O3	0,062	0,088	0,075	0,013
Al2O3	30,255	30,417	30,336	0,081
BaO	0,099	0,126	0,113	0,014
FeO	1,210	1,244	1,227	0,017
MnO	0,050	0,057	0,054	0,004
CaO	0,161	0,179	0,170	0,009
MgO	1,793	1,917	1,855	0,062
K2O	8,260	8,493	8,377	0,117
Na2O	0,337	0,347	0,342	0,005
Cl	0,176	0,186	0,181	0,005
F	0,016	0,070	0,043	0,027
H2O	4,334	4,434	4,384	0,050

Anh - paleosolo carbonatado				
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
SO3	56,871	57,726	57,337	0,353
Al2O3	0,003	0,007	0,005	0,002
BaO	0,000	0,085	0,028	0,040
CaO	40,781	41,615	41,219	0,342
CoO	0,000	0,052	0,017	0,025
CuO	0,000	0,117	0,074	0,053
FeO	0,011	0,024	0,017	0,005
MgO	0,057	0,164	0,114	0,044
PbO	0,000	0,046	0,015	0,022
SiO2	0,008	0,069	0,043	0,026
SrO	0,050	0,776	0,307	0,332
ThO2	0,000	0,202	0,067	0,095
TiO2	0,000	0,010	0,003	0,005

Cel - metassomatismo basaltos					
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão
TiO2	0,000	0,033	0,011	0,001	0,014
SiO2	57,530	59,233	58,561	58,658	0,517
Fe2O3	0,000	1,368	0,275	0,000	0,460
Cr2O3	0,078	0,131	0,107	0,106	0,018
Al2O3	8,734	10,341	9,639	9,778	0,494
BaO	0,000	0,041	0,021	0,026	0,013
FeO	13,059	14,555	13,952	13,995	0,496
MnO	0,000	0,026	0,003	0,000	0,008
CaO	0,156	0,363	0,267	0,277	0,057
MgO	4,515	5,131	4,781	4,739	0,200
Cs2O	0,000	0,019	0,005	0,000	0,007
K2O	8,040	9,232	8,488	8,394	0,350
Na2O	0,000	0,041	0,017	0,012	0,012
Li2O	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cl	0,000	0,036	0,014	0,013	0,010
F	0,000	0,252	0,135	0,163	0,090
H2O	4,225	4,347	4,269	4,251	0,044

Kln - fácies siliciclástica				
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
TiO2	0,000	0,011	0,004	0,005
SiO2	47,735	47,986	47,823	0,109
Fe2O3	0,106	0,136	0,125	0,013
Mn2O3	0,000	0,017	0,006	0,007
Cr2O3	0,050	0,084	0,066	0,012
Al2O3	40,144	40,447	40,311	0,111
BaO	0,000	0,024	0,008	0,011
NiO	0,000	0,027	0,010	0,011
MnO	0,000	0,000	0,000	0,000
CaO	0,048	0,078	0,062	0,011
MgO	0,021	0,045	0,034	0,008
Cs2O	0,000	0,022	0,011	0,008
K2O	0,016	0,035	0,028	0,008
Na2O	0,000	0,031	0,018	0,012
Cl	0,028	0,069	0,046	0,015
F	0,000	0,080	0,030	0,033
H2O	14,285	14,319	14,307	0,014

Kfs - fácies siliciclástica					
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão
Al2O3	17,655	18,369	17,986	17,978	0,160
BaO	0,000	0,640	0,196	0,110	0,178
CaO	0,000	0,425	0,048	0,017	0,098
Fe2O3	0,000	0,128	0,015	0,000	0,035
FeO	0,000	0,098	0,048	0,048	0,029
K2O	15,582	16,878	16,206	16,350	0,453
MgO	0,000	0,013	0,002	0,000	0,004
Na2O	0,147	0,851	0,517	0,516	0,247
SiO2	64,758	66,730	65,920	65,705	0,534
TiO2	0,000	0,018	0,006	0,000	0,007

Kln - paleosolo carbonatado				
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
TiO2	0,000	0,024	0,004	0,007
SiO2	45,563	47,809	46,944	0,839
Fe2O3	0,226	0,433	0,328	0,044
Mn2O3	0,000	0,056	0,025	0,014
Cr2O3	0,036	0,068	0,057	0,009
Al2O3	38,234	40,621	40,072	0,613
BaO	0,000	0,031	0,011	0,008
NiO	0,000	0,022	0,004	0,006
MnO	0,000	0,000	0,000	0,000
CaO	0,095	0,371	0,179	0,064
MgO	0,060	0,103	0,074	0,013
Cs2O	0,000	0,034	0,009	0,009
K2O	0,067	0,117	0,091	0,017
Na2O	0,022	0,050	0,035	0,010
Cl	0,011	0,082	0,043	0,024
F	0,000	0,090	0,037	0,036
H2O	13,973	14,357	14,159	0,159

Gth III - fácies siliciclástica				
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Au2O	0,000	0,031	0,007	0,011
K2O	0,000	0,017	0,010	0,005
Ag2O	0,000	0,047	0,011	0,017
SnO2	0,000	0,042	0,012	0,017
Cr2O3	0,005	0,024	0,014	0,006
ZrO2	0,000	0,058	0,016	0,020
MnO	0,000	0,056	0,024	0,020
Na2O	0,000	0,051	0,028	0,020
Ta2O5	0,000	0,095	0,028	0,033
ZnO	0,000	0,089	0,035	0,035
BaO	0,008	0,069	0,038	0,023
MgO	0,032	0,061	0,046	0,009
PbO	0,013	0,156	0,057	0,047
SO3	0,056	0,110	0,085	0,019
CoO	0,039	0,141	0,098	0,036
Nb2O5	0,081	0,152	0,120	0,026
CaO	0,184	0,233	0,209	0,020
P2O5	0,216	0,312	0,268	0,031
Al2O3	0,256	0,301	0,276	0,018
V2O3	0,390	0,556	0,480	0,056
As2O5	0,417	0,765	0,536	0,124
SiO2	2,243	2,924	2,544	0,201
CuO	5,096	5,994	5,686	0,303
Fe2O3	85,595	86,871	86,428	0,402

Sme (basalto metassomatizado)				
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
TiO2	0,000	0,023	0,011	0,009
SiO2	60,470	64,463	62,492	1,631
Cr2O3	0,076	0,118	0,091	0,019
Al2O3	14,828	15,399	15,028	0,263
BaO	0,000	0,030	0,010	0,014
FeO	8,041	8,655	8,405	0,263
MnO	0,000	0,014	0,005	0,007
CaO	1,938	2,092	1,993	0,070
MgO	5,725	7,205	6,273	0,662
K2O	0,156	0,244	0,189	0,039
Na2O	0,042	0,094	0,076	0,024
Cl	0,029	0,042	0,035	0,005
F	0,075	0,258	0,164	0,075
H2O	4,482	4,609	4,558	0,055

Gth II - paleosolo carbonatado					
wt %	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão
Ag2O	0,000	0,021	0,007	0,006	0,007
Al2O3	0,000	0,459	0,090	0,026	0,154
As2O5	0,000	0,087	0,020	0,000	0,030
Au2O	0,000	0,040	0,008	0,000	0,014
BaO	0,019	0,067	0,040	0,038	0,017
CaO	0,000	0,152	0,030	0,011	0,050
CoO	0,030	0,100	0,068	0,069	0,019
Cr2O3	0,000	0,037	0,009	0,000	0,014
CuO	0,485	1,289	0,835	0,783	0,238
Fe2O3	85,198	90,249	89,191	89,842	1,654
K2O	0,000	0,013	0,003	0,000	0,005
MgO	0,000	0,030	0,009	0,001	0,011
MnO	0,000	0,025	0,004	0,000	0,009
Na2O	0,000	0,029	0,007	0,004	0,010
Nb2O5	0,020	0,143	0,092	0,118	0,044
NiO	0,000	0,061	0,010	0,000	0,021
P2O5	0,000	0,081	0,029	0,023	0,028
PbO	0,000	0,099	0,028	0,009	0,033
SiO2	0,005	0,866	0,164	0,020	0,290
SnO2	0,000	0,025	0,011	0,008	0,011
SO3	0,006	0,127	0,082	0,105	0,041
Ta2O5	0,000	0,307	0,100	0,022	0,132
TiO2	0,000	0,019	0,003	0,000	0,007
V2O3	0,000	0,027	0,005	0,000	0,009
WO3	0,000	0,114	0,025	0,000	0,042
ZnO	0,000	0,070	0,028	0,017	0,028
ZrO2	0,000	0,050	0,032	0,040	0,017

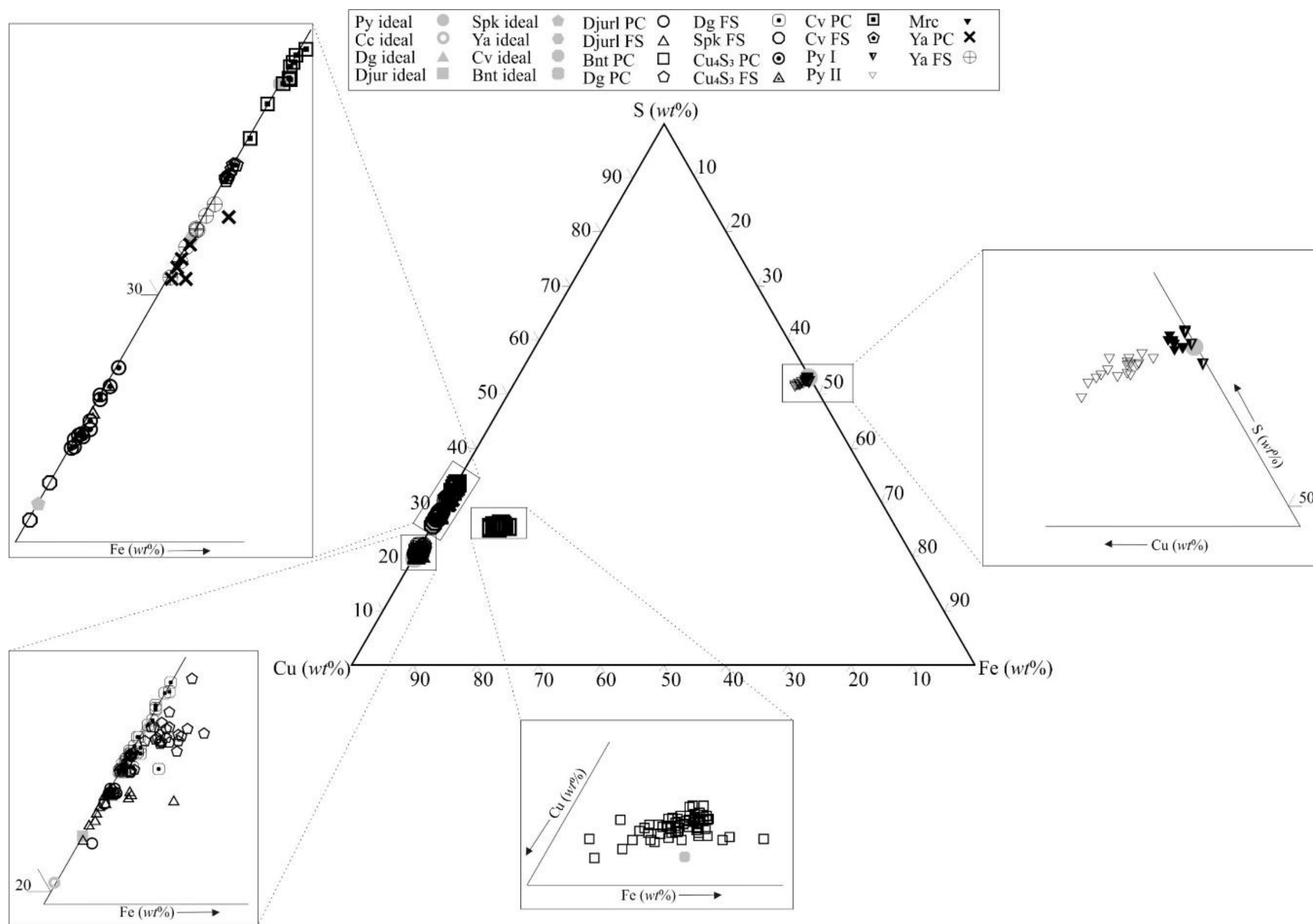


Figura VI. 17 - Projecção da totalidade das análises obtidas do grupo dos sulfuretos, com excepção da esfalerite, no diagrama triangular Cu-Fe-S.

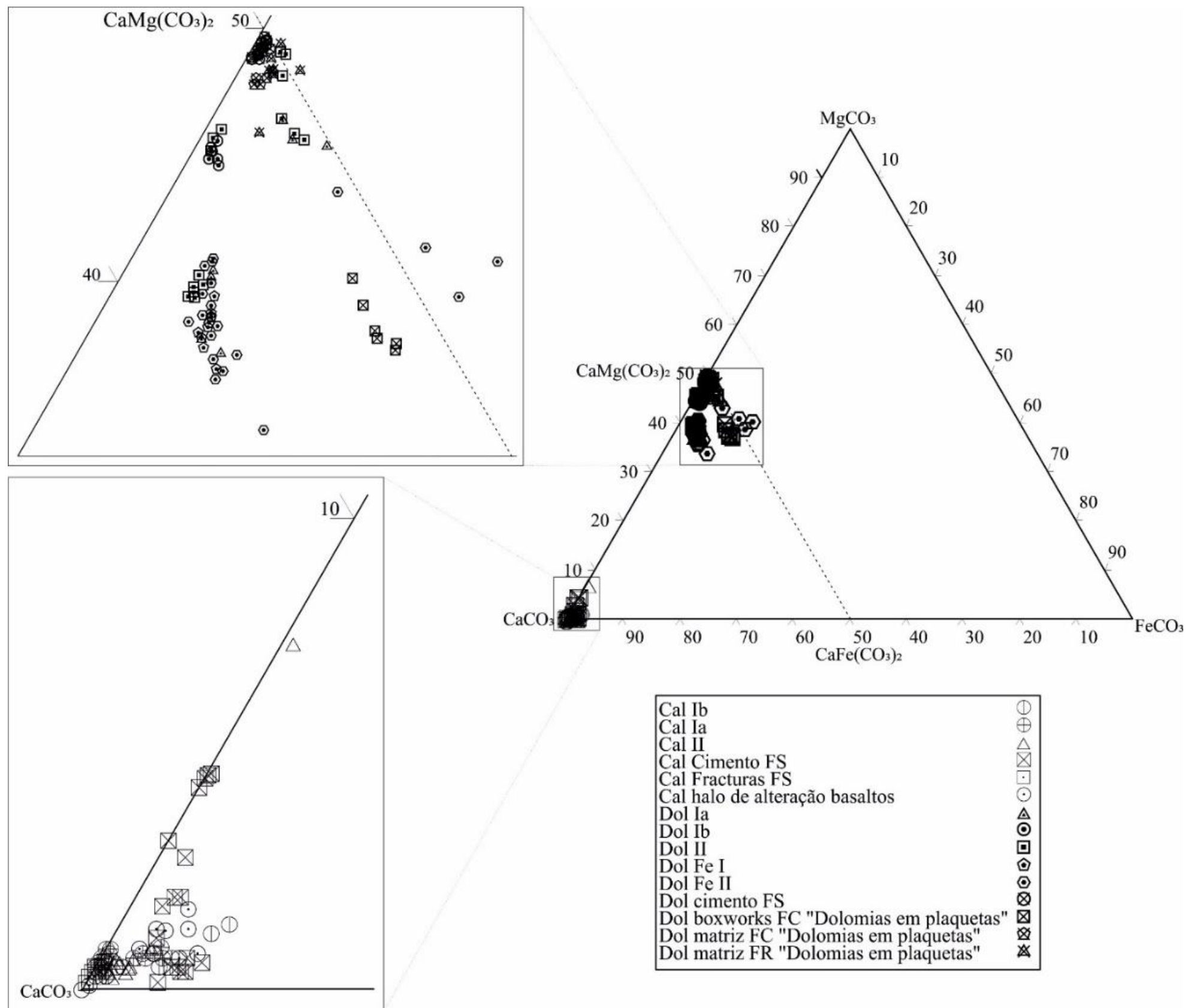


Figura VI. 18 - Projecção da totalidade das análises das gerações de calcites e dolomites no diagrama ternário FeCO_3 - MgCO_3 - CaCO_3 .

CAPÍTULO VII - GEOQUÍMICA DE SOLOS

Este capítulo visa a caracterização da distribuição de concentração de Cu e Zn em solos e a aplicação de técnicas multifractais, para um total de 3376 pontos de amostragem (Figura VII.1). A sequência metodológica empregue foi previamente definida e pode ser consultada no capítulo III - Metodologias. Para efeitos de compreensão da distribuição e controlo das anomalias geoquímicas exposto neste capítulo, recorreu-se a um conjunto de dados coligidos nos capítulos anteriores, nomeadamente durante: (i) o reconhecimento de campo, essencialmente de natureza estrutural, e o conhecimento existente sobre o enquadramento geológico; (ii) a caracterização petrográfica e mineralógica detalhada posterior ao reconhecimento de campo; (iii) o estudo de química mineral; e (iv) o conhecimento sobre a partição e distribuição do Cu e Zn nas diferentes sequências litológicas.

VII.1 - ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística das concentrações de Cu e Zn da geoquímica de solos da região de Santiago do Cacém tem como objectivo uma primeira aproximação da distribuição das concentrações com base nas medidas de tendência central e dispersão. A tabela VII.1 sumariza a estatística descritiva da distribuição da concentração de Cu e Zn nos solos da região estudo, complementados pela projecção de *box-whisker* (Figura VII.2), permitindo uma apreciação gráfica da heterogeneidade dos valores de concentração. Com a leitura desta tabela verifica-se que existem valores de concentração significativamente elevados para o Cu e Zn, cifrando-se em 5000 e 2500 ppm, respectivamente. Os valores mínimos de Cu e Zn apresentam uma elevada frequência com valores de 5 e 10 ppm, respectivamente. Contudo, não devem ser tomados com excessiva consideração por representarem o limite de detecção do método usado nas análises de pedogeoquímica.

A análise das medidas de tendência central revela que as médias de 51 ppm para Cu e 97 ppm para Zn são sempre superiores às medianas 30 para Cu e 70 ppm para Zn, indicando que os dados relativos a ambos os elementos não seguem distribuições normais; apresentam uma assimetria positiva com valores de 27.641 para Cu e 7.877 para Zn. Ainda por análise dos gráficos *box-whisker* verifica-se a presença de diferentes sub-conjuntos de amostras, onde o 3º quartil é inferior ao valor máximo em 99% para Cu e 95% para Zn, denotando que poderão existir zonas pontualmente anómalas; também os coeficientes de variação sugerem a existência de dados com concentrações anómalas, que apresentam valores de 2.2 e 1.3 para Cu e Zn, respectivamente.

Tabela VII. 1 - Estatística descritiva dos valores de concentração de Cu e Zn da geoquímica de solos realizada pelo SFM, em ppm. N – número de amostras.

	Cu	Zn
N	3376	3376
Mínimo	5	10
Máximo	5000	2500
Média	51	97
Desvio padrão	111,8	128,3
Mediana	30	70
1º quartil	20	40
3º quartil	50	120
Variância	12490,291	16464,037
Coefficiente de variação	2,2	1,3
Assimetria	27,641	7,877
Curtose	1155,654	91,612

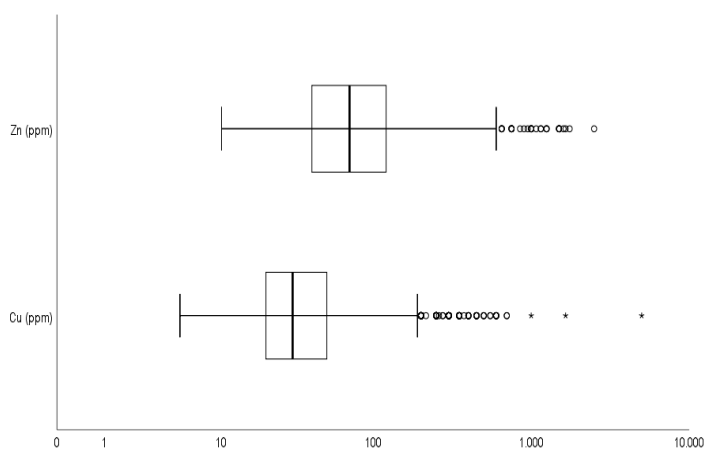


Figura VII. 1 – Projecção dos gráficos logarítmicos *box-whisker* referentes aos dados de Cu e Zn da geoquímica de solos, em ppm.

VII.2 - MODELAÇÃO MULTIFRACTAL

VII.2.1 - COMPORTAMENTO MULTIFRACTAL

O carácter multifractal e o respectivo espectro $f(\alpha)$ foi testado computacionalmente, com um *script* desenvolvido em ambiente MATLAB, de acordo com o método dos momentos (Halsey *et al.*, 1986), corrigido para os efeitos de fronteira (Gonçalves, 2001). A tabela VII.2 reúne os parâmetros aplicados no *script* no exame ao comportamento multifractal da distribuição dos dados de geoquímica de solos de Cu e Zn. Analisando a figura VII.5 A e B, verifica-se que os dados apresentam distribuição multifractal, desenhando espectros hiperbólicos. No extremo direito da curva os valores de α são superiores a 0 denunciando distribuições altamente assimétricas com um número muito grande de amostras com valores baixos, representando a forte influência do limite de detecção e o fundo geoquímico das litologias que compõem a estratigrafia da região. Os valores de α no extremo esquerdo apresentam valores negativos para o Cu e valores próximos de 0 para Zn, indicando a presença de valores anómalos. Por norma, o ápex da curva em distribuições multifractais 2D apresenta um valor de $f(\alpha)$ igual a 2, que não se verifica para as distribuições em causa. Tal advém do facto do algoritmo usado não cobrir adequadamente o espaço 2D (Mário Gonçalves, comunicação pessoal).

VII.2.2 - MÉTODO CONCENTRAÇÃO-ÁREA E MAPEAMENTO DE SINGULARIDADES

Face à confirmação do carácter multifractal dos dados de geoquímica de solos de Cu e Zn, a aplicação do método concentração-área permite a obtenção de diferentes valores limites, regionais e locais de primeira e segunda ordem, calculados através da quebra de linearidade entre rectas que se ajustam a diferentes conjuntos de pontos. As figuras VII.2 e VII.3 apresentam a projecção logarítmica da concentração e área dos diferentes conjuntos de pontos e as equações reduzidas das rectas usadas para o cálculo valores limite (v) representados na equação VII.1. A tabela VII.2 sumariza os valores limite regional e locais de primeira e segunda ordem da distribuição de concentração para cada elemento: i) para o Cu, fixam-se em 18, 151 e 417 ppm, respectivamente; ii) para o Zn, os valores regionais, local de primeira ordem e local de segunda ordem fixam-se em 78, 357 e 882 ppm.

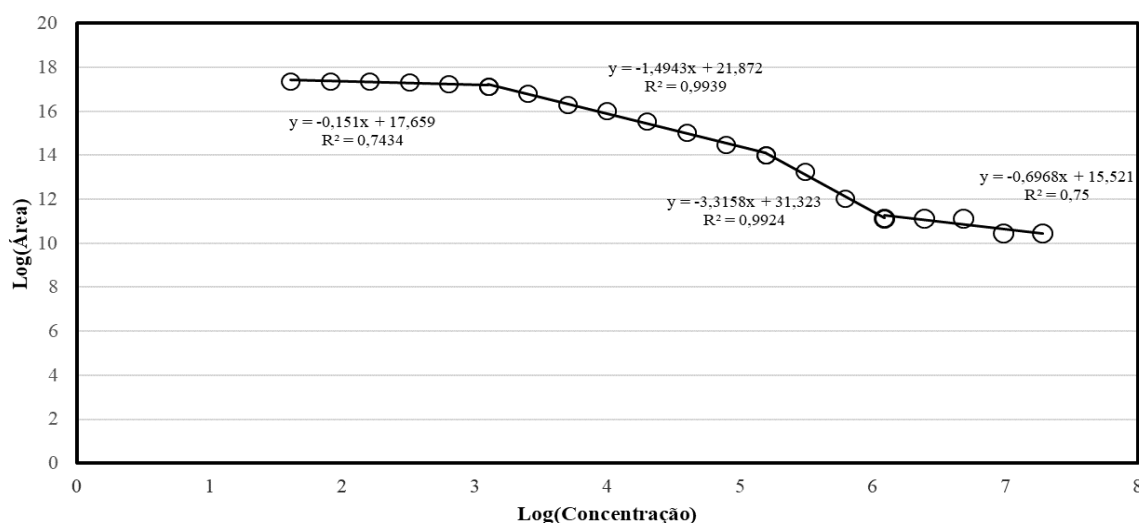


Figura VII. 4 – Gráfico log concentração vs log área referente aos dados de Cu da geoquímica de solos. As quebras de linearidade observadas permitem calcular os diferentes thresholds através da equação VII.1 e que se encontram sintetizados na tabela VII.2.

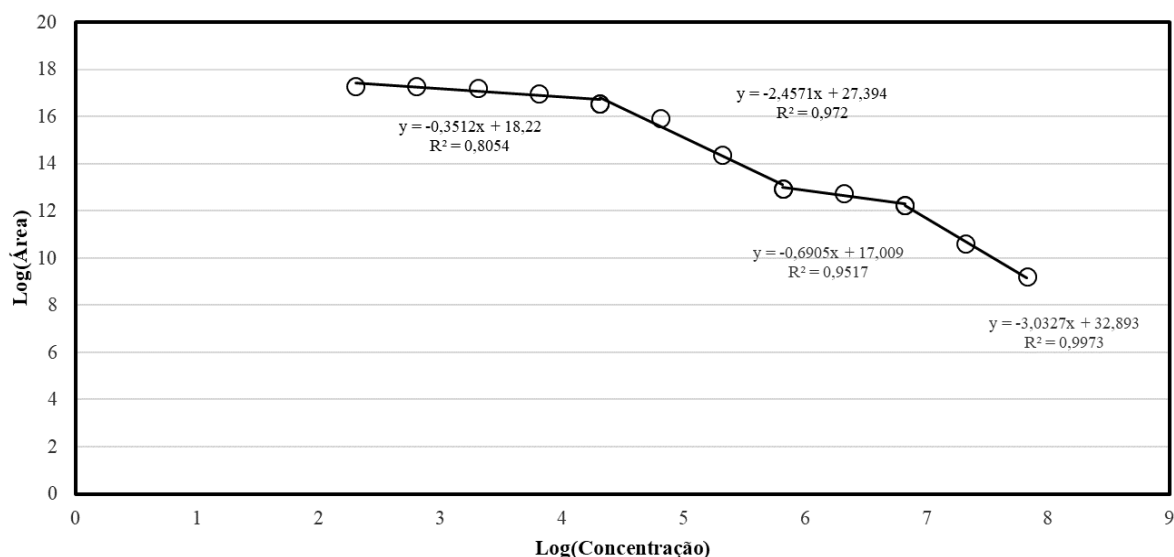


Figura VII. 7 - Gráfico log concentração vs log área referente aos dados de Zn da geoquímica de solos. As quebras de linearidade observadas permitem calcular os diferentes thresholds através da equação VII.1 e que se encontram sintetizados na tabela VII.2.

$$\text{VII.1 } v = e^{\frac{b1-b2}{-m2-(-m1)}}$$

Tabela VII. 2 – Valores dos thresholds regionais e locais de primeira e segunda ordem calculados através do método concentração-área para os valores de concentração de Cu e Zn, em ppm.

	Threshold regional	Threshold local (1ª ordem)	Threshold local (2ª ordem)
Cu	18	151	417
Zn	78	357	882

As modelações geoespaciais foram realizadas em ambiente ArcGis® através do Inverso da Distância (Figura VII.4 A e B) por representarem uma primeira abordagem geoespacial determinística mais simples, às quais foram aplicados valores de corte correspondentes aos valores limite locais primeira ordem (Figura VII.5, Figura VII.6). Foi também aplicada à modelação geoespacial uma anisotropia NW-SE, com o propósito de avaliar a distribuição da mineralização atendendo ao desenvolvimento de um conjunto de zonas de falha com direcção preponderante N30°W que podem estar na causa do condicionamento da circulação de fluidos mineralizantes⁹. Complementarmente, o mapeamento de singularidades das distribuições de Cu e Zn permite colocar em evidência domínios enriquecidos ou depleções que se destacam do fundo geoquímico circundante.

Desta forma, é possível realçar os domínios anómalos que foram validados durante o reconhecimento de campo e que se pautam por estarem associados às ocorrências de mineralização de Cu e Zn (*vide V - Caracterização petrográfica*) nos sectores de Fateota (*i.e.* fácies siliciclástica) e na zona da pedreira a SW de Santiago do Cacém (fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas” (Figura VII.5 A e B). No que refere ao mapeamento de singularidades, as distribuições geoquímicas de Cu e Zn nos sectores de Fateota e Santiago do Cacém na zona da pedreira representam os domínios de maior enriquecimento,

⁹ A anisotropia escolhida deve-se ao desenvolvimento do padrão cartográfico, grosso modo, segundo esta direcção. No trabalho desenvolvido por Gonçalves e Mateus (2019) são anunciados índices de singularidade que descrevem um lineamento NW-SE a afectar as sequências Mesozóicas e metasedimentares do Grupo Flysch do Baixo Alentejo.

onde se registam os valores máximos de 5000 ppm para Cu e 2500 ppm para Zn, com destaque para a depleção em Zn na área de Fateota (Figura VII.5 A e B). Estas anomalias descrevem fenómenos de efeito de pepita e devem-se à exposição de afloramento com mineralização onde o desenvolvimento do solo é pouco expressivo, reflectindo um efeito directo da mineralização. Foi também colocado em evidência que alguns domínios anómalos e singulares em Santiago do Cacém e em Santa Cruz (*i.e.* a norte de Santiago do Cacém) não apresentam evidências de mineralização, estando, contudo, associadas a variações mineralógicas e texturais relacionadas com uma clara circulação de fluidos controlada estruturalmente responsáveis pelo metassomatismo (*i.e.* carbonatação, oxidação, argilização e silicificação) das sequências vulcânicas do Complexo Vulcano-Sedimentar e dolomíticas do membro “Dolomias em plaquetas” (Figura VII.5 C, Figura VII.6 F (*vide* IV.2.1 – Halos de alteração). Não obstante o metassomatismo visível nas litofácies carbonatadas e vulcânicas, é notório o desenvolvimento de corredores de cisalhamento despoletado por um dos vários eventos sísmicos experimentados pela bacia ao longo do tempo, com fracturação e brechificação hidráulica associada, que podem ter servido como locais preferenciais para a circulação de fluidos, potencialmente mineralizantes (Figura VII.5 A, B, C e D).

Há, contudo, realce para domínios de enriquecimento em Cu e Zn no membro “Dolomias em plaquetas”, a topo do qual se desenvolve um solo de natureza vulcânica (Figura VII.5 E e F). Por análise dos mapas de singularidades é notório que o padrão cartográfico do Complexo Vulcano-Sedimentar se justapõe a domínios mais enriquecidos em Cu, tendo um comportamento inverso em relação aos valores de Zn, tipicamente mais empobrecidos (Figura VII.4 C e D). Por sua vez, as unidades dolomíticas do membro “Dolomias em plaquetas” apresentam valores de enriquecimento de Zn superiores aos de Cu. Assim, esta observação dificulta a compreensão da natureza das anomalias de Cu e Zn na região onde existe sobreposição entre um possível controlo de natureza estrutural (Figura VII.5 D) e um controlo litológico associado ao fundo geoquímico das sequências litológicas¹⁰; como referido no capítulo **VI - Química Mineral** as dolomites analisadas apresentam valores de concentração quase sistemáticos de ZnO, com um valor de concentração máximo de 710 ppm.

A N de Santiago do Cacém, no sector de Ademas, a Figura VII.10 apresenta as modelações geoespaciais e os mapas de singularidades de Cu e Zn, onde se verifica um enriquecimento de Cu que se justapõe à delimitação cartográfica das sequências vulcânicas do Complexo-Vulcano-Sedimentar, apresentando igualmente uma depleção em Zn para a mesma área. Contudo, a distribuição do Zn para os domínios estratigraficamente inferiores apresenta enriquecimentos que seguem o mesmo padrão cartográfico da Formação de Dagorda, de direcção, grosso modo, a NW-SE a NNW-SSE. Estão também incluídas, nos domínios de enriquecimento, as ocorrências de Cu e Zn no paleosolo carbonatado, sob a forma da associação mineralógica descrita anteriormente, não obstante a ocorrência de bornite ± calcopirite ± esfalerite ± Cu-Co-Ni-S, conforme exposto no capítulo **V – Caracterização petrográfica** (Figura VII.6 C).

De forma sumária, a combinação do método concentração-área com a modelação geoespacial através do Inverso da Distância e a aplicação do método de singularidades permitem colocar em evidência:

- (i) O controlo litológico primário na distribuição geoquímica de Cu e Zn, observando-se uma sobreposição do fundo geoquímico regional de Cu e Zn com o padrão cartográfico da sequência litológica que compõe a série estratigráfica da região em estudo (nomeadamente o Complexo

¹⁰ Não obstante não existirem dados geoquímicos de rocha total para a área de estudo, é reconhecida na literatura a presença ubíqua de Cu em sequências litológicas vulcânicas. As sequências dolomíticas apresentam maiores conteúdos em Zn.

- Vulcano-Sedimentar e a Formação de Dagorda), com excepção de alguns domínios de enriquecimento NNE-SSW, espacialmente associados a acidentes tectónicos de escala regional com orientação NE-SW;
- (ii) o controlo estrutural associado a zonas de falha, resultantes da estruturação *sin-rift* e dispositivos estruturais de direcção NNW-SSE a NW-SE que podem corresponder a condutas preferenciais de escoamento de fluidos metalíferos, atendendo à distribuição da mineralização sob a forma de sulfuretos de Cu e Zn e carbonatos de Cu, como seja o caso de Fateota, zona da pedreira e Ademas;
 - (iii) o controlo estrutural em condições frágeis (pelo aparente rejogo normal das estruturas com direcção ENE-WSW (N54E; 20SSE)), na circulação de fluidos aparentemente não mineralizantes, mas delimitando zonas anómalas e singulares, responsáveis pelo metassomatismo das sequências vulcânicas na região de Santa Cruz, afectando também as sequências metasedimentares da Formação de Mértola do Grupo Flysch do Baixo Alentejo (Figura VII.6 E e F) e NNW-SSE a N-S na zona da pedreira (Figura VII.5 C).

Atendendo à evolução *sin-rift* e ao controlo tectono-sedimentar daí resultante, será discutida adiante (no capítulo VIII – Discussão) a possível influência na evolução do sistema mineralizante.

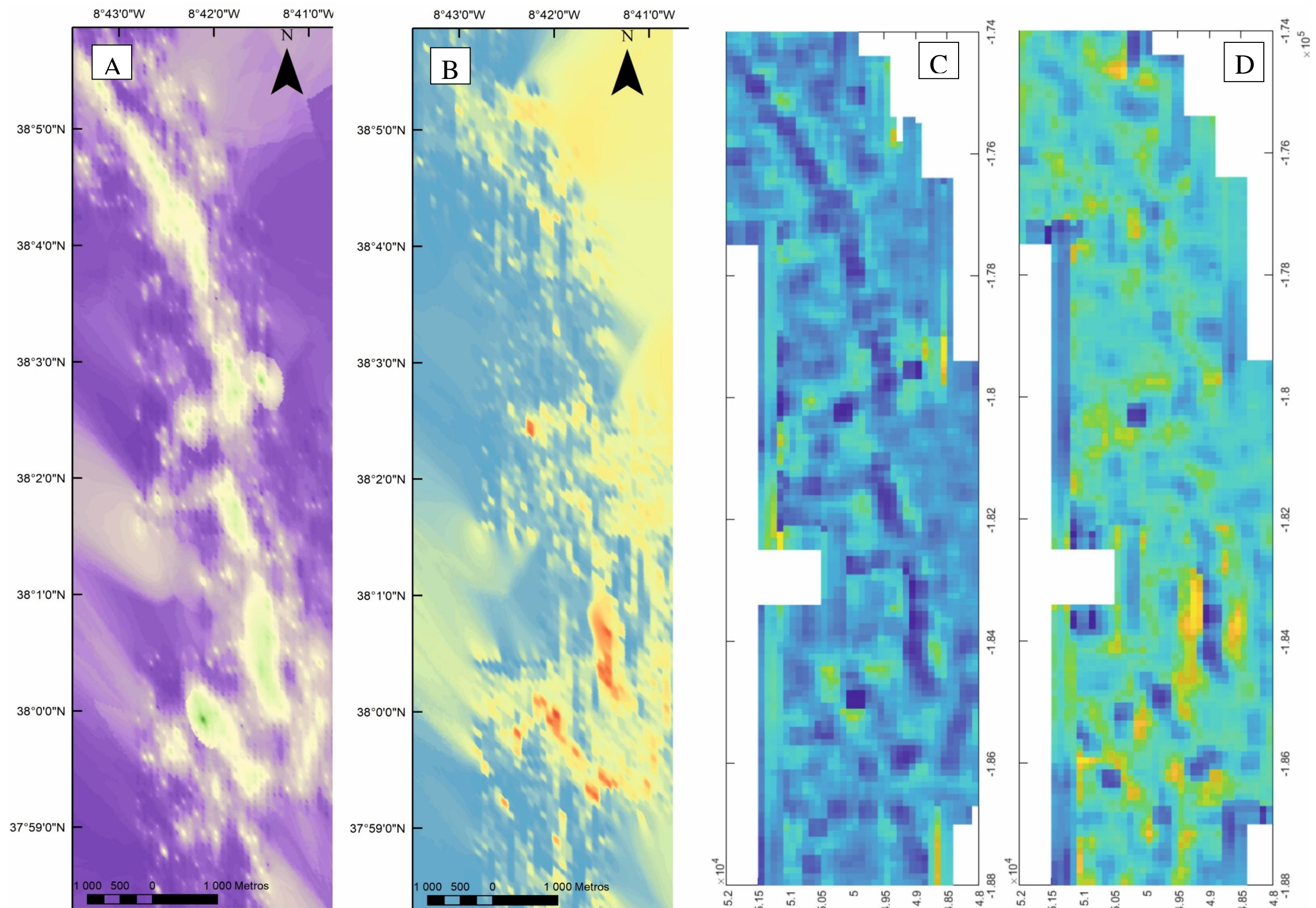


Figura VII. 11 – A - Mapa de distribuição dos valores de concentração de Cu resultante da modelação geoespacial em ArcGis utilizando o Inverso da Distância; B- Mapa de distribuição dos valores de concentração de Zn resultante da modelação geoespacial em ArcGis utilizando o Inverso da Distância; C – Mapeamento de singularidades para os valores de concentração de Cu (escala dos índices de singularidade visível na figura VII.5); D – Mapeamento de singularidades para os valores de concentração de Zn (escala dos índices de singularidade visível na figura VII.5).

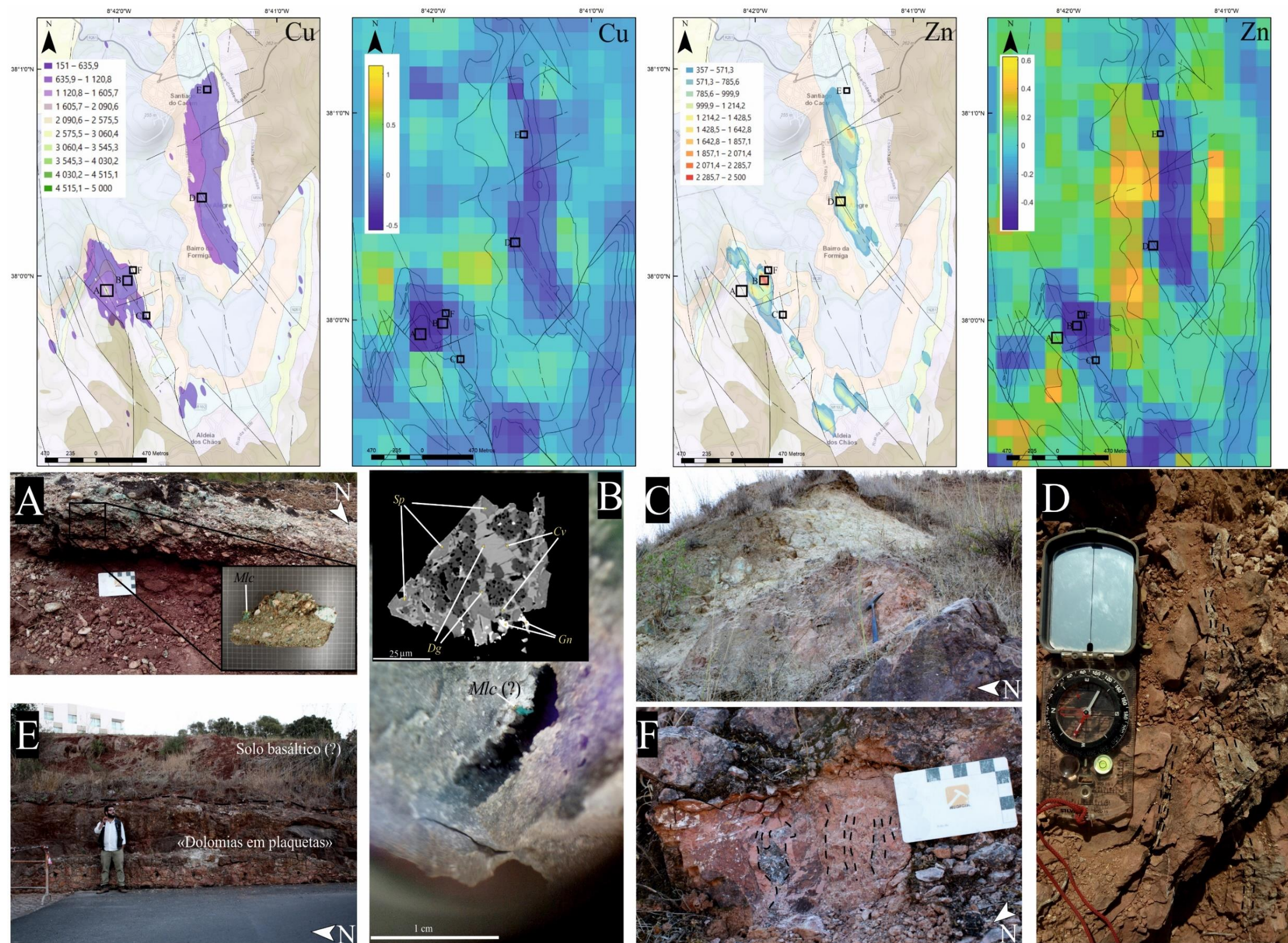


Figura VII. 12 – A- Afloramento mineralizado da fácies siliciclástica dos Arenitos de Silves, correspondendo à amostra FAT-1 e a sua localização nos mapas de singularidades, compreendendo o domínio mais singular com o maior valor de concentração em Cu de 5000 ppm e nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; B- Amostra mineralizada da fácies conzenta das "Dolomias em plaquetas", correspondendo à amostra STC-12 e a sua localização nos mapas de singularidades, compreendendo o domínio mais singular com o maior valor de concentração em Zn de 2500 ppm, bem como nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; C- Exemplo de afloramento dos domínios de argilização, carbonatação, silicificação e oxidação das dolomias e dos basaltos; D – Legenda na figura IV.2 E ; E – Exposição da sobreposição das sequências basálticas (afetadas por pedogénese) nas "Dolomias em plaquetas"; F – Domínios de brechificação hidráulica do membro "dolomias em plaquetas";

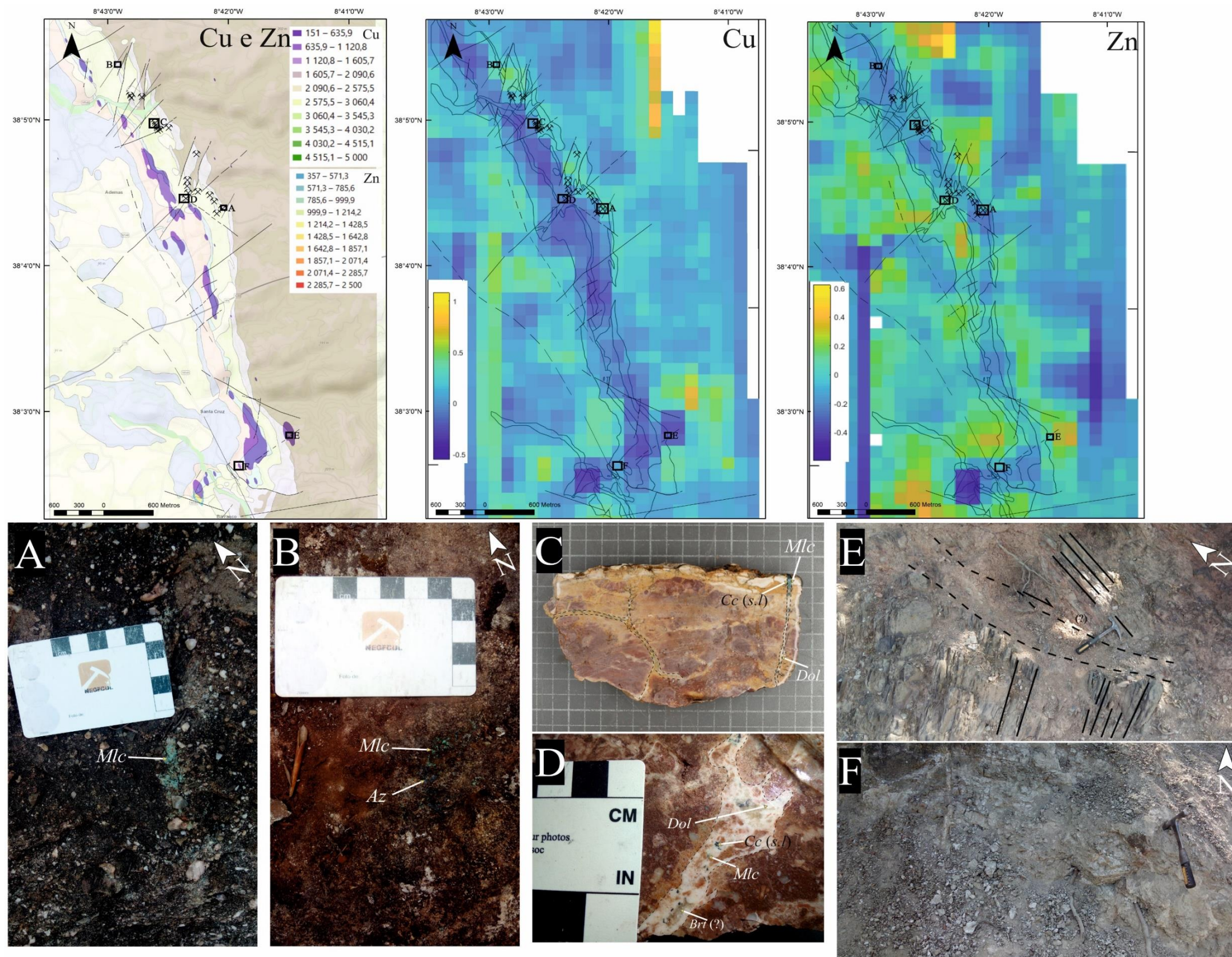


Figura VII. 15 – A, B, C e D- Afloramentos mineralizados do paleosolo carbonatado, com correspondência à amostragem ADM-11 (C) e ADM-16 (D) e a sua localização nos mapas de singularidades e nos mapas do inverso da distância com um valor de corte correspondente ao threshold local de 1ª ordem, sobrepostos à cartografia 1:5000 do SFM; E – Zona de falha a afectar as sequências paleozóicas do GFBA, com registo de de vlaores de concentração de Cu nos solos superiores ao threshold de 1ª ordem, segundo o alinhamento N54E; 20°SSE F – Domínios de argilização e carbonatação das sequências basálticas associadas à zona de falha de N54E, 20°SSE.

CAPÍTULO VIII – DISCUSSÃO

De forma a responder aos objectivos propostos na introdução e que orientaram o desenvolvimento do presente relatório de estágio, pretende-se apresentar e interpretar de forma integrada os dados expostos nos capítulos anteriores. Assim, será desenvolvida uma abordagem multi-escala com os dados obtidos e coligidos da bibliografia que abarca: (i) a distribuição regional e estratigráfica da mineralização/halos de alteração; (ii) mineralogia e evolução paragenética; (iii) considerações físico-químicas sobre o sistema mineralizante, atendendo à variabilidade mineral e ao seu quimismo, bem como aos quadros químico-estratigráfico e tectono-térmico da bacia. Como corolário deste capítulo, esta abordagem procura contribuir para um modelo metalogenético preliminar para estas ocorrências.

VIII.1–DISTRIBUIÇÃO REGIONAL E ESTRATIGRÁFICA DA MINERALIZAÇÃO/HALOS DE ALTERAÇÃO

Na tentativa de colocar em evidência vários domínios potencialmente interessantes do ponto de vista metalogenético, recorreu-se ao tratamento multifractal dos dados de geoquímica de solos e confirmaram-se no campo as ocorrências identificadas na cartografia 1:5000 do Serviço de Fomento Mineiro. Com base nos mapas e posterior reconhecimento de campo foi possível delimitar três domínios mineralizados na faixa Mesozóica de Santiago do Cacém – a zona de Fateota e da pedreira (SW de Santiago do Cacém) e a região de Ademas (N de Santiago do Cacém). Atendendo às litologias hospedeiras foram identificadas diferentes fácies sedimentares, nomeadamente: (i) litologias siliciclásticas com variações granulométricas desde a dimensão do silte ao conglomerado (ii) litologias argilo-carbonatadas e areno-carbonatadas com desenvolvimento de paleosolos carbonatados e (iii) rochas carbonatadas margosas a cristalinas. Estas rochas enquadram-se nos termos estratigráficos definidos por Palain (1976, 1979) integrados no Grupo de Silves - SC1 (Arenitos de Silves); ao SC2 (Formação de Dagorda) e SC3 (Dolomias em plaquetas). Foram igualmente identificados halos de alteração, tanto proximais, espacialmente associados a domínios mineralizados (zona de Fateota), como distais, que não se apresentam espacialmente associados à mineralização e que se desenvolvem no membro “Dolomias em plaquetas” e nas sequências basálticas do Complexo Vulcano-Sedimentar. Importa, igualmente, contextualizar e discutir as características de natureza estrutural dessas zonas mineralizadas e dos halos de alteração, porque as macroestruturas, possivelmente falhas que compartimentam a bacia, desempenham papel determinante no desenvolvimento de numerosas estruturas subsidiárias, estabelecendo as condições necessárias para a migração de fluidos mineralizantes e não mineralizantes.

Durante o reconhecimento de campo foi possível validar os domínios singulares e anómalos obtidos através do tratamento multifractal da geoquímica de solos. As áreas caracterizadas por valores de concentração em Cu e Zn superiores ao *threshold* de segunda ordem compreendem os domínios mineralizados da zona de Fateota e da pedreira, com as fácies siliciclásticas e a fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas” a hospedarem as mineralizações. Os domínios mineralizados identificados nos Arenitos de Silves encontram-se nas porções mais superiores desta série estratigráfica e revelam conteúdos litoclásticos e mineraloclásticos variados, predominantemente quartzitos, grauvaques e quartzo com quartzovaques, chertes e pelitos subordinados. As amostras são heterométricas entre termos arenosos finos a grosseiros a conglomeráticos, com elevado grau de compactação. Os clastos apresentam-se significativamente mal rolados, com tendência para a angulosidade, denunciando fontes proximais. A distribuição da mineralização é inicialmente controlada por impregnação e fracturação inter e transgranular que corta a estratificação e a aproveitam, adoptando, em última instância, por intermédio da alteração supergénica, uma disposição estratiforme. Adjacentes a estes domínios mineralizados observa-se o desenvolvimento de halos de redução, discernível por provocar

desenrubescimento, descarbonatação e argilização da fácies silicicástica. Coloca-se a hipótese destes halos serem correlativos do evento de piritização, pois a distribuição da pirite é estratiforme com ocupação de domínios matriciais intergranulares, que funciona como armadilha geoquímica para a precipitação da mineralização. Os domínios mineralizados hospedados no membro “Dolomias em plaquetas” são visíveis na zona da pedreira, a NE da zona de Fateota e apresentam distribuição controlada pela progressão de processos acoplados de dissolução e reprecipitação, encontrando-se exclusivamente associados à fácies cinzenta que se desenvolve na base deste membro. As amostras desta fácies compreendem uma dolomia pontualmente recristalizada com arranjos poligonais, contendo pirite framboidal singenética, também esta pontualmente recristalizada. O levantamento estrutural realizado durante o reconhecimento de campo da região de Santiago do Cacém permitiu colocar em evidência famílias de falhas NW-SE a NNW-SSE que se correlacionam com as etapas iniciais da evolução da região de Santiago do Cacém. Na zona de Fateota e da pedreira, os domínios mineralizados apresentam-se associados a estruturas de direcção de N26°W a N44°W, com pendor para NE a NNE. Do ponto de vista cinemático, estas estruturas apresentam evidências de uma componente normal denunciada pelo rejeito vertical com abaixamento do compartimento NE de horizontes conglomeráticos mineralizados. Contudo, registam-se algumas evidências de reactivação com uma componente inversa e de desligamento direito, denunciado por crescimentos minerais de carbonatos (45°NW) em estruturas NNW-SSE e do padrão cartográfico. Nos domínios mineralizados no membro “Dolomias em plaquetas” é igualmente visível uma estruturação NNW-SSE com componente normal, localmente reactivada em regime transpressivo com brechificação hidráulica associada. Ainda que até então tenha sido caracterizado o sistema NW-SE a NNW-SSE pela influência que aparenta ter no padrão cartográfico através do controlo tectono-estratigráfico, igualmente denunciado pelos mapas obtidos do tratamento multifractal da geoquímica de solos e pela relação espacial que apresenta com os domínios mineralizados, não é evidente o seu papel na génese das mineralizações, embora tal seja sugestivo. Por outro lado, a N de Santiago do Cacém, na zona de Ademas, os domínios mineralizados encontram-se hospedados num paleosolo carbonatado com forte dolomitização de aspecto marmoreado, com o preenchimento de fracturas previamente formadas e neo-formadas. Neste sector coloca-se em evidência um conjunto de estruturas NE-SW a ENE-WSW com componente de desligamento esquerdo, com base na interpretação da cartografia realizada pelo SFM à escala 1:5000. Contudo, não foi possível constranger a possível influência destas estruturas na génese das mineralizações e, embora elas se sobreponham aos domínios singulares, não é possível distinguir um sinal mineralizante de um sinal litológico, atendendo à distribuição de Cu segundo o padrão cartográfico para as sequências vulcânicas e à distribuição de Zn segundo o padrão cartográfico das sequências margo-carbonatadas na Formação de Dagorda e Dolomias em plaquetas, de orientação NW-SE a NNW-SSE, que é, em suma, reflexo da malha de amostragem e dos limites de detecção do método usado para análise da geoquímica de solos. Complementarmente, os halos de carbonatação, argilização, silicificação e oxidação que se observam nos basaltos do Complexo Vulcano-sedimentar e nas dolomias do membro “Dolomias em plaquetas” registam um conjunto de transformações mineralógicas e texturais associados a domínios não mineralizados, mas que se apresentam como domínios singulares e domínios anómalos com valores de concentração superiores ao threshold de primeira ordem (151 e 357 ppm, para Cu e Zn, respectivamente), mas inferiores ao de segunda ordem associado a falhas N-S a NNW-SSE subverticais sob a forma de preenchimento de fracturas *grosso modo* N-S subverticais e, na região de Ademas, ENE-WSW, que afecta inclusivamente as sequências meta-sedimentares do Paleozóico como exposto nas Figuras VIII.5 e VIII.6 (*vide* Capítulo IV – Reconhecimento de campo-halos de alteração e Capítulo VIII - Geoquímica de solos).

A análise das diferentes estruturas observadas na sub-bacia de Santiago do Cacém é correlacionável com os estudos realizados na bacia do Algarve e na bacia Lusitânica feitos por diferentes autores (*e.g.*

Casas *et al.*, 1998; García Navarro *et al.*, 2005). Com efeito, para o período extensional de idade Triássico superior-Hetangiano o campo de tensões apresenta trajectórias de compressão máxima vertical e compressão mínima NE-SW; para o Sinemuriano-Toarciano que delimita a segunda fase de *rifting* a trajectória de compressão mínima NW-SE a NNW-SSE, condicionando a instalação de filões máficos, como é o caso do filão dolerítico da Messejana, correlativo da *CAMP*. Estas características são compatíveis com o descrito por Inverno *et al.* (1993) para a evolução da sub-bacia de Santiago do Cacém, onde a falha de Santa Cruz (NW-SE) e o alinhamento estrutural Portimão-Monchique-Sines-Sesimbra-Sintra (NNW-SSE) e, tardiamente, a falha de Santo André (NNE-SSW), controlaram eficazmente a subsidência e a sedimentação, condicionando ainda o padrão cartográfico. Atendendo à natureza das observações, a reactivação das zonas de falha implica a actuação de um campo de tensões com a direcção de compressão máxima aproximadamente N-S, compatível com as trajectórias associadas à fase Pirenaica da orogenia Alpina durante o Cretácico superior – Eocénico médio com $\sigma_{3(máx)}$ N-S a NNE-SSW.

VIII.2 - MINERALOGIA E EVOLUÇÃO PARAGENÉTICA

As relações mineralógicas e texturais observadas nas fácies siliciclásticas e nas fácies carbonatadas permitiram o estabelecimento de uma relação cronológica relativa, que indicia uma tendência evolutiva geral semelhante nos dois tipos de fácies, mas com variações na abundância relativa ou na presença ou ausência de algumas fases minerais. Como exposto no capítulo da petrografia, podem evidenciar-se dois estádios de evolução, um correspondente à sedimentação (E1) e o outro à mineralização (E2), sendo este último dividido em 3 sub-estádios, Pré-mineralização (E2a) que só é reconhecível na fácies siliciclástica, Mineralização (E2b) e Paleo-alteração supergénica (E2c).

O estágio de pré-mineralização é materializável pelos halos de redução que se observam nas fácies siliciclásticas (ausência de óxidos/hidróxidos de Fe) aparentemente estratiformes situados nas imediações dos domínios mineralizados e responsáveis pela precipitação de pirite precoce quer sob a forma de disseminações quer em fracturas discretas intragranulares. Retomando a distribuição da mineralização, com o complemento da mineralogia, esta apresenta:

- (i) domínios de impregnação e fracturação inter e transgranular (obliqua a peneconcordantes com S0) com precipitação semi-maciça inicial de calcocite (?) + djurleite + digenite + barite em substituição da pirite pré-mineralização atrás referida e, tardiamente, devido a um fluido com elevada fO_2 e pCO_2 , a alteração da mineralização já existente que conduziu a formação de Cu_4S_3 -spionkopite-yarrowite-covelite e
- (ii) por continuação do processo de alteração, deposição estratiforme de malaquite (\pm calcite \pm goethite \pm azurite), que constitui, em última instância, o cimento da fácies, dada a condição de permeabilidade primária elevada que esta apresenta, tornando-a mais vulnerável aos processos de alteração.

As fácies do paleosolo carbonatado amostradas no sector de Ademas apresentam uma associação mineral principal semelhante à observada nas fácies siliciclásticas, com excepção de sulfuretos como calcopirite, bornite, esfalerite e Cu-Co-Ni-S e de sulfatos e fosfatos como anidrite e monazite, respectivamente. Para o paleosolo carbonatado importa referir o polifasismo dos episódios de fracturação que é, inicialmente, correlativo com o desenvolvimento da fácies por exposição sub-área e brechificação *in situ* e que são posteriormente reaproveitadas aquando do evento mineralizante. A progressão do escoamento do fluido mineralizante aparenta também ser controlada pela resposta da fácies carbonatada à relativa acidez do fluido com processos acoplados de dissolução/reprecipitação que origina uma brechificação quimicamente assistida. No que refere à paragéneses mineral, não foi identificado o estágio de pré-mineralização, estando apenas documentados os estádios de mineralização

pela precipitação inicial de calcopirite + barite I, embora a formação de barite seja anunciada pelo crescimento em espaço aberto de agregados prismáticos grosseiros. A calcopirite apresenta-se como relíquias lamelares no seio da bornite e, pontualmente, na digenite. Coloca-se em evidência a progressão heterogênea de uma sequência de substituição por enriquecimento em Cu (calcopirite-bornite-calcocite-covelite) com a precipitação de fases de Zn e Cu, Co e Ni, sob a forma de esfalerite nos domínios de bordadura da digenite e Cu-Co-Ni-S nas fases iniciais da deposição da mineralização, respectivamente. O estabelecimento relativamente tardio de condições de elevada fO_2 e elevada pCO_2 responsáveis pela alteração/oxidação tardia por interacção com a matriz carbonatada, provocou a instabilização das fases sulfuretadas iniciais, conduzindo a uma separação do Cu com precipitação da paragénese sulfuretada mais tardia (digenite-Cu₄S₃-yarrowite-covelite) e do Fe que precipita sob a forma de (hidr)óxidos de Fe III. Esta separação do Cu por instabilização dos sulfuretos em conjunto com a considerável alcalinidade e alta pCO_2 estabelece condições para precipitação de malaquite II e, por fim, dolomite com uma componente anquerítica (Dol Fe II) nas imediações dos sulfuretos seguida da precipitação de dolomite (Dol II) \pm anidrite \pm monazite \pm barite II.

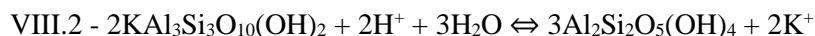
Na fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas” são visíveis registos de actividade biológica, com a preservação de icnofósseis. Esta fácies apresenta dolomite euédrica inceptivamente recristalizada e pirite framboidal, com evidências de pseudomorfização por óxidos/hidróxidos de Fe. Em termos da associação mineral, destacam-se a abundância de disseminações de marcassite e agregados poliminerálicos com a evolução das espécies minerais Cu-Co-Ni-S (carrolite (?)), digenite, covelite, esfalerite e galena (menos abundantes) associados a processos acoplados de dissolução e reprecipitação de dolomite anquerítica. O processo de pseudomorfose associado aos agregados euédricos de marcassite aparenta ser mais visível junto aos domínios de *wispy seams* o que sugere que a deposição da mineralização ocorreu subsuperficialmente, antes da compactação da bacia; ocorrem precipitados de malaquite (?) + carbonato branco em domínios de fracturação N-S a N14°W subverticais, bem como preenchimento de *boxworks*.

Interpretando de forma integrada o observado nos diferentes litótipos, as mineralizações apresentam um carácter epigenético que é corroborado pelo preenchimento de fracturas intergranulares e transgranulares e de espaços intersticiais selados pela associação mineral sulfuretada e carbonatada supracitados nos domínios sedimentares siliciclásticos e carbonatados e a ocorrência de processos acoplados de dissolução-reprecipitação de carbonatos, sugerindo uma natureza tendencialmente ácida para os primeiros influxos de fluido

VIII.3 – CONSIDERAÇÕES DA EVOLUÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SISTEMA MINERALIZANTE

A análise integrada dos dados referentes à distribuição das ocorrências e halos de alterações, evolução mineralógica e composição química, revela que as diferentes fácies mineralizadas exibem associação mineral e variabilidade química distintas. Os dados disponíveis sugerem assim uma evolução do sistema mineralizante com fluidos de natureza redutora responsáveis pela alteração das fácies siliciclásticas *per descensum* e fluidos mineralizantes *per ascensum*. Coloca-se assim a questão de quais os factores físico-químicos que influenciaram a génese das ocorrências de Santiago do Cacém. Tendo como ponto de partida os halos de redução das fácies siliciclásticas, as reacções que seguidamente se apresentam revelam-se importantes na compreensão das diferenças observadas nos diferentes litótipos. Nas rochas de natureza siliciclástica a dissolução de feldspatos/filossilicatos, promove a precipitação de sílica autigénica. Esta sílica apesar de ser sugerida por crescimentos secundários em grãos de quartzo detrítico, não se apresenta bem evidenciada nos domínios siliciclásticos, podendo corresponder ao registo distal dos halos de silicificação que se observam nas dolomias e nos basaltos descritos acima. Por outro lado,

a ausência do cimento carbonatado característico destas fácies e as rochas de natureza carbonatada podem ser explicadas através de reacções de tamponização com a dissolução dos carbonatos, com incremento da permeabilidade secundária, previamente gerada pela fracturação:



Como referido anteriormente, a pirite representa a primeira fase mineral a depositar-se ao longo de fracturas e em espaços matriciais nas sequências siliciclásticas superiores da Arenitos de Silves com valores de concentração de Cu e As 1,695 e 0,323 wt%, cujo desvio pode ser explicado pela interacção com fluido mineralizante sobressaturado nestes elementos, com difusão para a estrutura da pirite; a pirite da fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas” é caracterizada por apresentar valores de concentração muito próximos da composição ideal ($\text{Fe}_{0,995} \text{S}_{2,001}$). Levantam-se dúvidas relativas à natureza deste evento de piritização podendo ter uma origem:

- (i) singenética, em locais da bacia favoráveis a um ambiente anóxico/euxínico, resultantes de processos de redução do sulfato assistidos por bactérias, semelhante ao que se observa na pirite framboidal da fácies cinzenta das dolomias em plaquetas, ou;
- (ii) diagenética, pela circulação *per descensum* de fluidos redutores do paleosolo carbonatado ou das dolomias em plaquetas, atendendo à proximidade estratigráfica, também estes gerados por mecanismos assistidos por bactérias.

A precipitação de pirite nestas sequências pode ser justificada pela redução de sulfato assistida por mecanismos bióticos (*Bacterial Sulphate Reduction*) para o caso da pirite nas “Dolomias em plaquetas” com posterior circulação *per descensum* e reacção com a hematite dessas sequências ou geração de mecanismos bióticos de redução do sulfato *in situ* face à presença fases minerais sulfatadas anteriores aos eventos mineralizantes, sob a forma de gesso/anidrite, que embora não tenham sido observados foram descritos por Palain (1976). Atendendo ao reconhecimento de hidrocarbonetos nestas fácies nos poços realizados (Pereira, 2013), não é de excluir a possibilidade de terem ocorrido processos abióticos da redução do sulfato (*Thermochemical Sulphate Reduction*) (Machel, 2001). A hipótese mais verosímil vai ao encontro da mobilização *per descensum* de fluidos redutores dada a ausência de evidências de matéria orgânica ou acumulações de hidrocarbonetos. Os processos em causa podem ser descritos através das seguintes reacções:



A intervenção de um fluido de natureza ácida responsável pela decarbonatação e argilização dos feldspatos potássicos ($\text{K}_{0,956} \text{Na}_{0,046} \text{Ba}_{0,002}$) ($\text{Si}_{3,019} \text{Al}_{0,971}\text{O}_8$) para ilite ($\text{K}_{0,720} \text{Na}_{0,045} \text{Ca}_{0,013} \text{Ba}_{0,003}$) ($\text{Al}_{1,705} \text{Mg}_{0,187} \text{Fe}_{0,070} \text{Ti}_{0,067} \text{Cr}_{0,004}$) ($\text{Si}_{3,297} \text{Al}_{0,704}\text{O}_{10}$) (OH)₂ e caulinite ($\text{Al}_{1,987} \text{Fe}_{0,004} \text{Ca}_{0,003} \text{Mg}_{0,002} \text{K}_{0,001} \text{Na}_{0,001}$) ($\text{Si}_{2,001} \text{O}_5$)(OH , F, Cl)₈ nos halos de redução conforme referido no parágrafo anterior é, no entanto, discutível atendendo à predominância de fácies carbonatadas nas sequências estratigráficas superiores, o que provoca incremento relativamente rápido do pH do fluido, tornando-o mais alcalino. Contudo, Hill (1995) afirma que em condições alcalinas ocorre a dissociação de H_2S para H^+ e HS^- , o que explicaria a natureza ácida do fluido e a progressão das reacções VIII.1, VIII.2 e VIII.3. De referir que a ausência de cimentação carbonatada e de sulfatos nas fácies siliciclásticas como referido em cima, coloca a possibilidade de o CO_3^{2-} , HCO_3^- e SO_4^{2-} poderem constituir ligandos significativos no transporte de metais para as sequências mineralizadas estratigraficamente superiores. Uma das características que

se observam nos halos de redução é carácter corroído da monazite ($\text{Ce}_{0,428} \text{Nd}_{0,220} \text{La}_{0,158} \text{Sm}_{0,075} \text{Pr}_{0,061} \text{Gd}_{0,012} \text{Ca}_{0,008} \text{Th}_{0,006} \text{Ho}_{0,005} \text{Y}_{0,004} \text{Dy}_{0,004} \text{Eu}_{0,004} \text{K}_{0,001} (\text{P}_{0,996} \text{As}_{0,001})\text{O}_4$, cuja presença junto da anidrite nas fracturas mineralizadas do paleosolo carbonatado pode ser interpretado como um sinal da solubilização e transporte parcial desta fase. Gieré (1993) afirma que os ETR são passíveis de transporte por fluidos ricos em espécies de enxofre reduzidas, cuja precipitação de sulfuretos induz a instabilização dos complexos de enxofre que transportam ETR, ou variações de pH que concorrem para a instabilização dos complexos e consequente precipitação. De forma oposta, Wood (1990) e Serrano *et al.* (2000) pronunciam-se pela predominância de espécies sulfatadas no transporte de REE em condições ácidas. Os trabalhos desenvolvidos por Wood (1990) e Serrano *et al.* (2000) são compatíveis com o sugerido em cima, em que a dissolução das fases sulfatadas identificadas por Palain (1976) fornecem o sulfato necessário para o transporte de ETR, e, a ausência de cimento carbonato dolomítico, tal como a hidrólise de feldspatos potássicos, ocorrem por intermédio da circulação de fluidos de natureza ácida. A instabilização destes complexos sulfatados ocorre por modificações do pH do fluido como resultado da interacção com a rocha hospedeira carbonatada, com consequente precipitação de anidrite ($\text{Ca}_{1,017} \text{Mg}_{0,004} \text{Cu}_{0,002} \text{Si}_{0,001} \text{SO}_4 \pm \text{monazite}$).

No que refere à solubilização e transporte de metais, Rose e Bianchi-Mosquera (1993) conduziram trabalhos para testar a relativa solubilidade de diferentes metais a partir de sequências *red-bed*, consideradas importantes na geração de mineralizações hospedadas em depósitos de cobre estratiformes (Hitzman, 2005, 2010; Brown, 1984, 1997, 2005, 2007, 2009, 2014). Com base em estudos experimentais, estes autores demonstram que mudanças na temperatura, salinidade e variações de Eh em sequências do tipo *red-bed* concorrem para a modificação da mobilidade relativa do Cu e de outros metais num determinado fluido, condicionadas pela adsorção em óxidos/hidróxidos de Fe. Por exemplo, a 25°C e em condições oxidantes, um fluido salino com pH próximo de 7 transportará Zn, Co e Ni, mas não Pb ou Cu (Figura VIII.1 A). Em contraste, a mesma solução a 50°C e $\text{pH} \leq 7$ mas com Eh moderadamente redutor transportará principalmente Cu, com quantidades menores de Ni e Co, e praticamente nenhum Pb ou Zn (Figura VIII.1 B). A principal razão para a mudança drástica na posição do cobre entre as figuras A e B está relacionado com o estado de oxidação do Cu, assumindo a valência Cu^{2+} no diagrama A e Cu^+ no diagrama B. Num estado de oxidação mais baixo e na presença de complexos cloretados, os complexos de cloreto de Cu^+ tornam-se a forma dominante de Cu dissolvido, e, segundo estes autores, tais espécies são facilmente transportadas em solução. Assim, a circulação de um fluido de moderada temperatura (segundo estes autores, < 150°C) com pH inferior a 7 numa sequência *red-bed*, transportará $\text{Cu} > (\text{Ni} + \text{Co}) > (\text{Zn} + \text{Pb})$, que compreendem, *grosso modo*, os rácios mineralógicos observados nas ocorrências de Santiago do Cacém discutidos adiante. Considerando que a região de Santiago do Cacém se encontra adjacente à Faixa Piritosa Ibérica, é verosímil inferir a interacção de fluidos basinais a meteórico-derivados com as diferentes sequências meta-sedimentares e meta-vulcânicas, ou, em última instância, com mineralizações do tipo VHMS ou SHMS, ou ainda mineralizações de Cu tardi-variscas controladas estruturalmente.

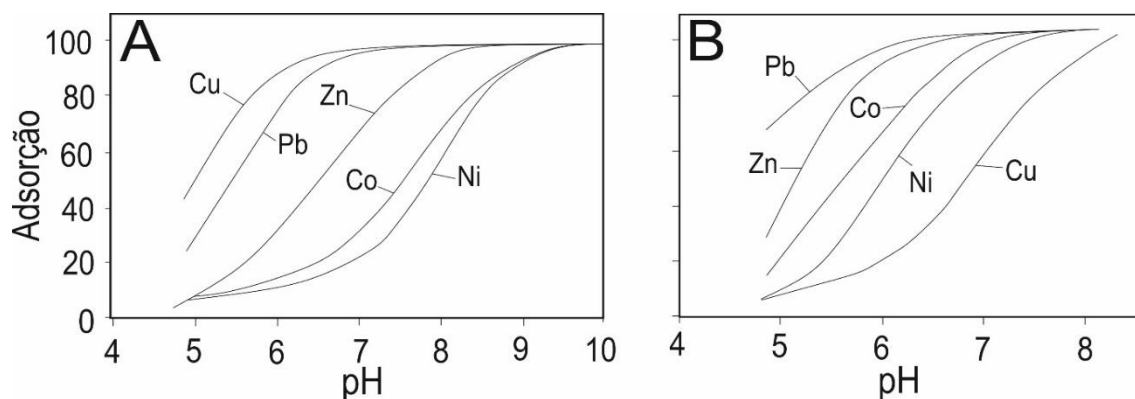
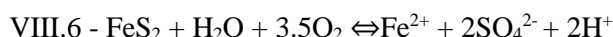
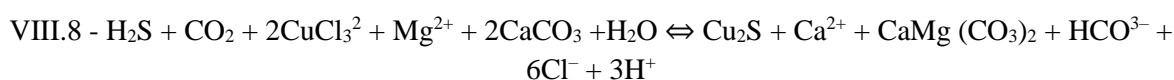


Figura VIII. 1 – Projecção da percentagem de adsorção na goetite em função do pH a: A – 25°C em condições oxidantes atmosféricas, 1 molal NaCl.; B – 50°C com Eh tamponizado pelo Fe²⁺. Adaptado de Rose e Bianchi-Mosquera (1993).

Complementarmente à condição de elevada salinidade invocada por Rose e Bianchi-Mosquera (1993), com a predominância de complexos cloretados (CuCl₃²⁻) como principal complexo no transporte de metais, diferentes autores reportaram a presença de sequências evaporíticas no quadro estratigráfico em estudos de mineralizações cupríferas de relativa baixa temperatura hospedadas em sedimentos (*e.g.* Renfro, 1974; Rose, 1976, Warren, 2000). Embora não tenham sido realizados estudos de inclusões fluidas que comprovem o carácter salino dos fluidos mineralizantes, a fonte e o controlo da elevada salinidade dos fluidos mineralizantes responsáveis pelas ocorrências de Santiago do Cacém podem estar associadas às sequências evaporíticas reconhecidas em poços de prospecção (Pereira, 2013). Desta forma e cruzando com as evidências petrográficas, a evolução do sistema pode ser descrita, *grosso modo*, com base na evolução de reacções químicas, onde a precipitação do conteúdo metalífero sob a forma de sulfuretos é resultado da instabilização dos complexos cloretados de Cu que transportam os metais em solução numa armadilha química (*redox*) promovida pela reacção dos fluidos metalíferos com a pirite, como se observa na fácies siliciclástica:



Nas fácies carbonatadas a deposição do conteúdo metalífero pode ser globalmente descrita pela reacção:



Como se tem vindo a referir, os mecanismos de transporte e deposição são determinados por diferentes variáveis (pH, temperatura, contrastes de Eh, *f*O₂, *a*Cu⁺, *a*Cl⁻). Atendendo às evidências petrográficas, estas podem ser descritas à semelhança do proposto de Ripley *et al.*, (1985) em dois termos:

- (i) um fluido metalífero em condições de estabilidade no campo da calcocite, cuja *a*Cu decresce com a contínua precipitação de sulfuretos de Cu, como seja para o caso da fácies siliciclástica ou;
- (ii) um fluido metalífero que se encontra no campo de estabilidade da calcopirite, mas onde existe um incremento dos conteúdos em Cu, como seja para o caso do paleosolo carbonatado.

Atendendo à associação mineralógica observada nas diferentes fácies e aos resultados obtidos nos estudos de química mineral, a variação registada para os vários elementos maiores, menores e traço deve ser considerada na evolução do sistema mineralizante. Esta evolução é reconhecida nas ocorrências

estudadas em diferentes níveis, nomeadamente, de abundância mineralógica e variabilidade química. A djurleite identificada na fácies siliciclástica (Djurl FS) e no paleosolo carbonatado (Djurl PC) diferem entre si por valores de concentração medianos de Cu e Ag superiores para a fácies siliciclástica (\bar{x} = 78,742 e 0,046 wt%), em contraste com o que se observa no paleosolo carbonatado (\bar{x} = 78,283 e 0,036 wt%). No que refere a elementos traço como o Fe e Zn, os valores de concentração medianos são superiores no paleosolo carbonatado (\bar{x} = 0,084 e 0,048 wt%), face aos obtidos para a fácies siliciclástica (\bar{x} = 0,077 e 0,028 wt%), denunciando um incremento da actividade destes elementos nos fluidos mineralizantes *per ascensum*. Como referido, uma das características mineralógicas do paleosolo carbonatado é o aparecimento de calcopirite e bornite. Li *et al.* (2018) sugerem, embora para temperaturas superiores, que o aparecimento da calcopirite ocorre por exsolução de um processo de *back reaction* associado à solução sólida entre bornite-digenite (*bdss*); Brown (1971) justifica o aparecimento tardio de exsoluções de calcopirite em bornite através de processos de *annealing*. Por outro lado, se assumirmos o modelo proposto por Ripley *et al.*, (1985), o consumo de Cu por precipitação de sulfuretos Cu resulta num enriquecimento residual em Fe que justifica o aparecimento posterior de bornite e calcopirite.

As composições obtidas para a digenite no paleosolo carbonatado (dg PC - (Cu_{9,043} Fe_{0,02} Zn_{0,008} Ag_{0,004}) S₅) e para a bornite ((Cu_{4,867} Ag_{0,002}) Fe_{0,949} S₄), sugerem desvios composicionais associados a processos de exsolução durante o arrefecimento do sistema, que se projectam sobre o campo de estabilidade da *bdss* (*bornite digenite solid solution*), como reportado em Grguric e Putnis (1999 e referências nele contidas) e evidenciados na projecção triangular Cu-Fe-S (figura VI.19). Para a digenite da fácies siliciclástica (dg FS), é de referir que parte significativa dos resultados obtidos podem dever-se à influência dos processos de substituição/intercrescimento parciais, incrementando consequentemente os valores de concentração na fase substituta (*e.g.* digenite após djurleite, como reportado em Pósfaí e Buseck, 1994). No paleosolo carbonatado é de realçar como elementos-traço por ordem de importância, Ag e Zn com concentrações medianas de 0,074 e 0,056 wt%, respectivamente. Salienta-se, igualmente, a presença de Fe como elemento menor, com concentração mediana de 0,153 wt%; na fácies siliciclástica destaca-se como elemento traço a Ag, com concentração mediana de 0,037 wt%. Como reportado para a djurleite, as composições da digenite apresentam valores de concentração em Fe e Zn superiores no paleosolo carbonatado, contudo os valores de Fe poderão ser resultado do processo de exsolução juntamente com a bornite.

Adicionalmente, Sverjenski (1984) e Haynes e Bloom (1987) reportam que o incremento da $f\text{H}_2\text{S}$ é um factor importante na estabilidade de sulfuretos de Cu-Fe, como proposto na modelação apresentada na figura VIII.2, sendo ainda o factor principal para a precipitação de fases de Cu-Co (*e.g.* Craig *et al.*, 1979), denunciando o condicionamento exercido pelos gradientes químicos locais na deposição destas fases (Figura VIII.2 A), dado que compreendem as primeiras fases a precipitar no paleosolo carbonatado e na fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas”. Nas fracturas mineralizadas do paleosolo, o aumento da a_{Fe} é também corroborado pela precipitação de Dol Fe II, com uma componente ankerítica significativa (Ca_{1,127} (Mg_{0,767} Fe_{0,083} Mn_{0,030}) (CO₃)₂), seguida de Dol II (Ca_{1,040} (Mg_{0,883} Fe_{0,052} Mn_{0,026}) (CO₃)₂). Por outro lado, como se observa na figura VIII.2B, a baixa actividade de H₂S delimita exclusivamente (no que refere a fases sulfuretadas de Cu) a estabilidade da calcocite, a qual pode ser correlacionável com as observações petrográficas das fácies siliciclásticas, onde não é necessário invocar a presença H₂S dado que as reacções de substituição após interacção com os agregados de piritite o libertam, juntamente com o Fe para o sistema, como indicado pela equação VIII.5. Posto isto, subsistem dúvidas sobre a evolução primária ou secundária da calcocite, atendendo às observações texturais observadas nas diferentes fácies, (i) podendo dever-se tanto à substituição total das fases de Cu-Fe por calcocite (s.l.), com obliteração do registo da sua presença, ou (ii) a não precipitação por força

das condições físico-químicas e gradientes químicos locais, como exposto em cima. Para a fácies siliciclástica, a deposição dos metais processa-se, como reportado por diferentes autores em mineralizações congêneres (*e.g.* Papenfus, 1931; Woodward *et al.*, 1974; Hitzman *et al.*, 2005; Brown, 2014). Para o paleosolo carbonatado e dolomias em plaquetas, a interação dos fluidos mineralizantes com a matriz carbonatada poderá compreender parte da explicação. O aumento de $a\text{Fe}$ proporcionado pelo incremento de pH e, subsequentemente, pelo incremento da $f\text{O}_2$, determina a formação da paragénese cuprífera calcopirite-bornite-calcocite-digenite- Cu_4S_3 -yarrowite-covelite. Como exposto na reacção VII.6, a libertação do ião sulfato conjugada com a elevada $a\text{Ba}$ (possivelmente proveniente da alteração dos feldspatos potássicos) promove a precipitação de barite ($(\text{Ba}_{0,820} \text{Cu}_{0,117} \text{Ti}_{0,019} \text{Ca}_{0,008} \text{Al}_{0,006} \text{Si}_{0,005}) \text{SO}_4$), juntamente com a associação mineral sulfuretada como se observa tanto na fácies siliciclástica em intercrescimentos com a djurleite, como no paleosolo carbonatado, referente à Brt I ($(\text{Ba}_{0,986} \text{Ti}_{0,019} \text{Sr}_{0,004} \text{Al}_{0,001}) \text{SO}_4$), com o desenvolvimento de agregados euédricos grosseiros.

A associação mineral observada na fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas” apresenta evolução semelhante à reportada no paleosolo carbonatado, com predominância de marcassite. Embora não tenham sido identificadas relações de corte entre esta fase e as restantes fases sulfuretadas, sugere-se que a sua precipitação tenha sido relativamente síncrona das restantes fases sulfuretadas por apresentar valores de concentração em elementos menores de Cu e Pb de 0,308 e 0,137 wt%, respectivamente, e traço de Mo com 0,042 wt%. ($\text{Fe}_{0,988} \text{Cu}_{0,006} \text{Pb}_{0,001} \text{S}_{1,998}$). Segundo alguns autores (*e.g.* Murowchick e Barnes, 1986; Shoonen e Barnes, 1991; Murowchick, 1992; Shoonen, 2004), a presença de marcassite pode ser usada para inferir algumas propriedades do fluido, pois forma-se em condições de $\text{pH} < 5$ a partir de fluidos ricos em H_2S . A presença de H_2S pode ser resultado do aprisionamento de sulfato em domínios intersticiais com consequente redução assistida por bactérias como argumentado por Brown *et al.* (1999), na interface água-rocha. A predominância de marcassite face às restantes fases sulfuretadas revela igualmente um incremento relativo da $a\text{Fe}$, devida a processos acoplados de dissolução e reprecipitação de uma dolomite com uma componente anquerítica (Dol II- *boxworks* fácies cinzenta “Dolomias em plaquetas” - $(\text{Ca}_{1,014} (\text{Mg}_{0,749} \text{Fe}_{0,186} \text{Mn}_{0,047}) (\text{CO}_3)_2$), que corrobora igualmente algumas das condições físico-químicas do fluido, isto é, a natureza ácida e incremento da $a\text{Fe}$. A hipótese de $a\text{H}_2\text{S}$ elevada nestas fácies é também corroborada por estas dolomias se terem formado em ambiente margino-litoral confinado por possível acção microbiana como reportado em Azerêdo *et al.*, (2003) e Preto *et al.*, (2015).

O aparecimento de espécies minerais como Cu_4S_3 , spionkopite, yarrowite e covelite está associado ao incremento de $f\text{O}_2$ no sistema, como se observa na figura VIII.2B. À semelhança do relatado para a djurleite e digenite, os valores de composição ao nível dos elementos menores e traço de Zn e Fe são tendencialmente superiores no paleosolo carbonatado, relativamente à fácies siliciclástica, com excepção da Cu_4S_3 da fácies siliciclástica, cujos valores para estes elementos podem não ser representativos, devido ao reduzido número de análises ($n=2$). Outra das tendências evolutivas que se observa reside nos enriquecimentos residuais de Ag na fácies siliciclástica, possivelmente devido à maior solubilidade do Cu em relação à Ag, como reportado em Sillitoe (2009). Desta forma, observam-se valores de concentração medianos de Ag na yarrowite (Ya FS) e covelite (Cv FS) tendencialmente superiores na fácies siliciclástica ($\bar{x} = 0,095$ e $0,181$ wt%) face à yarrowite (Ya PC) e covelite (Cv PC) do paleosolo carbonatado ($\bar{x} = 0,080$ e $0,069$ wt%), possivelmente por esta fácies apresentar maiores valores de Ag nas fases sulfuretadas iniciais (*e.g.* djurleite). Atendendo à progressiva evolução por oxidação dos sulfuretos com libertação de Cu^{2+} testou-se a hipótese do mecanismo de substituição $[\text{Cu}]_1^{2+}[\text{Cu}]_2^+ \square_1$ explicar as variações cupríferas, uma vez que a incorporação de outros catiões monovalentes e divalentes não permite *grossa modo* explicar os desvios à composição ideal obtidos. Reconhece-se igualmente que as fases minerais sulfuretadas no paleosolo carbonatado apresentam uma

granularidade mais fina em comparação com a que ocorre na fácies siliciclásticas, onde a granularidade é mais grosseira e há maior registo de alteração e corrosão química, justificada por maior área de reacção. Estas fases apresentam assim maiores desvios no sentido apontado pelo vector de substituição (*e.g.* djurleite). Consequentemente, a libertação de Cu^{2+} para o sistema associada às condições locais de grande abundância de rochas carbonatadas com elevada permeabilidade primária (fácies siliciclástica) e secundária (fracturas N-S a N14W subverticais nas “Dolomias em plaquetas”), terá desempenhado um papel importante na precipitação de espécies minerais como malaquite + goethite (Gth III - $(\text{Fe}_{0,836} \text{Cu}_{0,110} \text{Si}_{0,033} \text{Ca}_{0,006} \text{P}_{0,003} \text{As}_{0,002} \text{V}_{0,002} \text{Al}_{0,002} \text{Co}_{0,002} \text{S}_{0,001} \text{Mg}_{0,001}) \text{O}(\text{OH})$ nas fácies siliciclásticas e $(\text{Fe}_{0,974} \text{Cu}_{0,017} \text{Co}_{0,002} \text{Zr}_{0,001} \text{S}_{0,001}) \text{O}(\text{OH})$ para o paleosolo carbonatado) + calcite (Gth II - $(\text{Ca}_{0,981} \text{Mn}_{0,014} \text{Mg}_{0,004} \text{Fe}_{0,001}) \text{CO}_3$) \pm azurite sob condições neutras a alcalinas. Os domínios não mineralizados que apresentam valores anómalos e singulares podem então ser justificados por compreenderem halos de silicificação e carbonatação associados aos corredores estruturais NNW-SSE (Dol I da matriz fácies rosa no seio do dispositivo estrutural - $(\text{Ca}_{1,008} (\text{Mg}_{0,968} \text{Fe}_{0,020} \text{Mn}_{0,003}) (\text{CO}_3)_2$) com um valor máximo de 700 ppm) nas “Dolomias em plaquetas” e silicificação, carbonatação argilização e oxidação possivelmente distais NNW-SSE a N-S, mediada por fluidos aquo-carbónicos associados ao estágio de alteração supergénica (com progressivos enriquecimentos em Si^{11} , Fe, Al, Ca, Mg e K).

Como se tem vindo a referir, as fácies siliciclásticas representam o termo estratigráfico mineralizado mais basal, com a presença maioritária de sulfuretos e carbonatos de Cu e barite, cuja variabilidade química apresenta valores de concentração de Fe + Zn \pm Pb estatisticamente inferiores aos apresentados para a mesma fase mineral nos domínios estratigraficamente superiores (*vide* Capítulo VII – Química mineral, *e.g.* djurleite, digenite, yarrowite e covelite). Para os domínios estratigraficamente superiores, a abundância de fases de Cu e Ba é menor comparativamente ao que é reconhecida nos domínios estratigráficos basais; por outro lado observa-se o desenvolvimento de fases próprias com os elementos supracitados, nomeadamente, bornite + Cu-Co-Ni-S \pm esfalerite \pm calcopirite no paleosolo carbonatado e marcassite + esfalerite \pm galena nas dolomias, sugerindo uma evolução controlada pela abundância metalífera e gradiente químicos locais (*e.g.* $f\text{H}_2\text{S}$, pH) que conduz a um zonamento, também reconhecido para mineralizações congêneres por diversos autores (Ripley *et al.*, 1985; Merino *et al.*, 1986; Branam e Ripley, 1990; Hitzman *et al.* 2010; Brown, 2014). Atendendo aos indicadores mineralógicos e químicos é possível inferir um zonamento metalífero que é compatível com o decréscimo da $a\text{Cu}$, onde os metais menos solúveis (*e.g.* Cu) formarão a associação mineralógica sulfuretada inicial na fácies siliciclástica, com a dispersão e migração de metais mais solúveis, como o Co, Ni, o Zn, o Pb e o Fe para o paleosolo carbonatado e fácies cinzenta do membro “Dolomias em plaquetas”, como proposto em Rose e Bianchi-Mosquera (1993) e Ripley *et al.* (1985) (Figura VIII.3).

¹¹ O incremento da $a\text{Si}$ no sistema com consequente silicificação dos basaltos e das dolomias é compatível com a dissolução dos litoclastos siliciosos da fácies siliciclástica por aumento da alcalinidade.

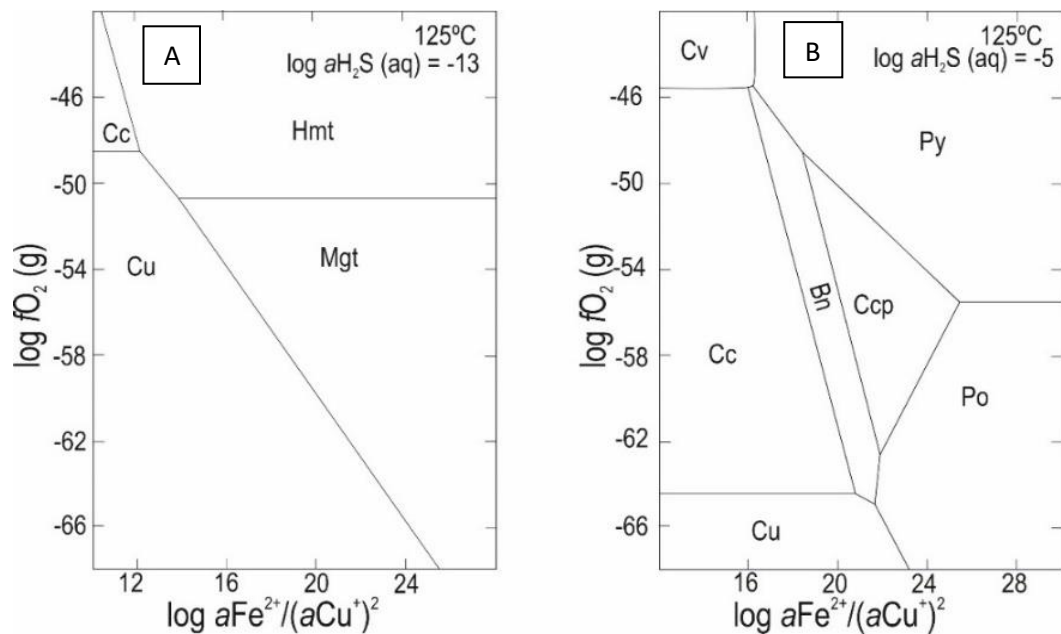


Figura VIII. 2 – Estabilidade dos minerais no sistema Cu-Fe-S-O-H-Cl a 125°C e 2.3 barem função dos logaritmos da fO_2 e $aFe^{2+}/(aCu^+)^2$ para diferentes valores de $\log H_2S$ para o exemplo A e B. Abreviaturas dos minerais segundo Witney and Evans (2010). Adaptado de Sverjenski (1987).

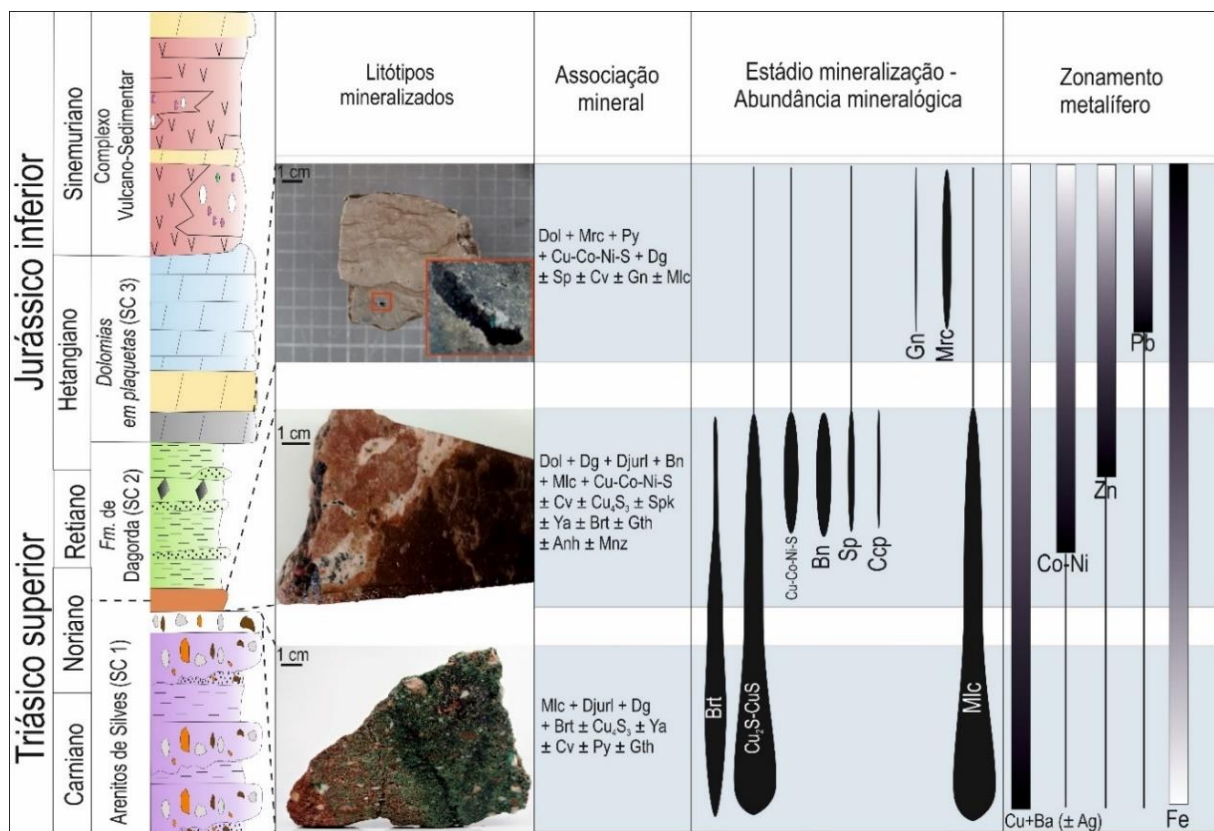


Figura VIII. 3 – Quadro conceitual da evolução metalífera nos três litótipos mineralizados com base nos dados de química mineral e abundância mineralógica, com a hipótese de um enriquecimento residual de metais mais solúveis (e.g. Fe, Zn, Co, Pb) nos fluidos mineralizantes para as seqüências estratigraficamente superiores.

VIII.5 – PROPOSTA DE MODELO METALOGENÉTICO

De acordo com o contexto em que se inserem as ocorrências, e atendendo à sua mineralogia e relações texturais, atribuem-se as mesmas à classe dos depósitos *Sediment-hosted Stratiform Copper (SSC)* (e.g.

Hitzman *et al.*, 2005, 2010; Brown, 1997, 2014). De acordo com Hitzman *et al.* (2010) e Brown (2014) este tipo de mineralizações devem a sua formação à lixiviação de Cu e outros metais (e.g. Co, Pb, Zn, Ag) por fluidos bacinais de baixa temperatura (<125°C), (hiper)salinos (enriquecidos em Cl-) e oxidantes, formados por circulação em sequências sedimentares oxidantes, predominantemente siliciclástica, com interação com o soco cristalino. Estes autores propõem três metalotectos globais: (i) deposição em bacias durante a fase de *rifting* intracontinental; (ii) associados a climas áridos a sub-áridos (latitude 10° a 30°) e (iii) após o grande evento de oxigenação da atmosfera (GOE). Os domínios mineralizados apresentam maior expressão ao longo das margens da bacia, onde as sequências *red-bed* apresentam espessuras menores (Jowett, 1986; Hitzman *et al.*, 2010). Segundo uma perspectiva hidrológica, Cathles e Adams (2005) referem que estas zonas compreendem domínios de sobrepressão de fluidos, que asseguram a circulação de fluidos mineralizantes e consequente interação com as sequências reduzidas. Para a formação das ocorrências na faixa mesozóica de Santiago do Cacém é colocada a hipótese de ocorrer inicialmente a circulação *per descensum* de fluidos reduzidos, de carácter ácido, das sequências redutoras estratigraficamente superiores, nomeadamente dos domínios reduzidos do membro “Dolomias em plaquetas” que apresentam preservação de registo biológico, bem como disseminações singenéticas de pirite framboidal de granularidade fina. Esta circulação *per descensum* é apresentada por diferentes autores em mineralizações congêneres (e.g. Hitzman *et al.*, 2005; Durieux e Brown, 2007; Brown, 2014) e é responsável pelos halos de redução e piritização das fácies siliciclásticas. Atendendo ao reconhecimento de sequências evaporíticas em poços de prospecção, é necessário realçar a importância que estas sequências apresentam na génese de sistemas mineralizantes de cobre hospedados em sedimentos. A formação de fluidos densos e (hiper)salinos com migração *per descensum* para as porções basais da sequência sedimentar são eficientes na lixiviação de metais das sequências *red-bed* e/ou por interação com as sequências litológicas do soco paleozóico (e.g. Renfro, 1974; Rose, 1976; Brown, 1984, 1997, 2005, 2009, 2014, 2017; Rose e Bianchi-Mosquera, 1993; Hitzman *et al.*, 2005, 2010; Koziy *et al.*, 2009). A associação espacial a eventos magmáticos significativos (*Central Atlantic Magmatic Province*) sugere que este pulso tectono-térmico experimentado pela bacia aquando da segunda fase de *rifting* pode ter induzido a circulação dos fluidos metalíferos. A subsequente deposição metalífera coaduna-se com a neutralização de fluidos ácidos e salinos que deverão ter transportado em solução quantidades significativas de metais. A precipitação de fases sulfuretadas por instabilização dos agentes de complexação dos metais ocorre através de contrastes *redox* entre o fluido e a pirite pré-mineralização como se observa na fácies siliciclástica, ou incremento do pH e gradientes químicos locais de fH_2S por interação com carbonatos para as fácies carbonatadas, conduzindo a um zonamento metalífero, *grosso modo*, calcocite-bornite-calcopirite-(esfalerite-galena)-marcassite, com a predominância da mineralização cuprífera (\pm Ag em quantidades menores e traço) nos domínios mineralizados mais basais (Sverjenski, 1987; Haynes e Bloom 1987; Hitzman *et al.*, 2005, 2010; Brown, 2014). A intervenção de fluidos com elevada fO_2 enriquecidos em carbonato, terá provocado a instabilização das fases sulfuretadas possibilitando a precipitação de fases sulfuretadas mais tardias como Cu_4S_3 , spionkopite, yarrowite e covelite e, em última instância, a precipitação de malaquite, cuja distribuição é controlada pela permeabilidade primária nos diferentes litótipos, adoptando uma disposição estratiforme nas fácies siliciclásticas e confinada às fracturas/*boxworks* nas fácies carbonatadas. Este evento de alteração pode ser correlacionável com a distribuição de elementos como Ca, Fe, Mg, K e Si ao longo de sistemas de falhas NW-SE a ENE-SSW, responsáveis pelos halos de silicificação, argilização e carbonatação observados nas dolomias em plaquetas e basaltos, aquando do levantamento tectónico da bacia, cuja mobilidade poderá estar associada ao evento tectono-térmico mais tardio experimentado pela bacia durante o Cretácico (Maciço de Sines – *Peri Atlantic Alkaline Pulse*) (Figura VIII.4)

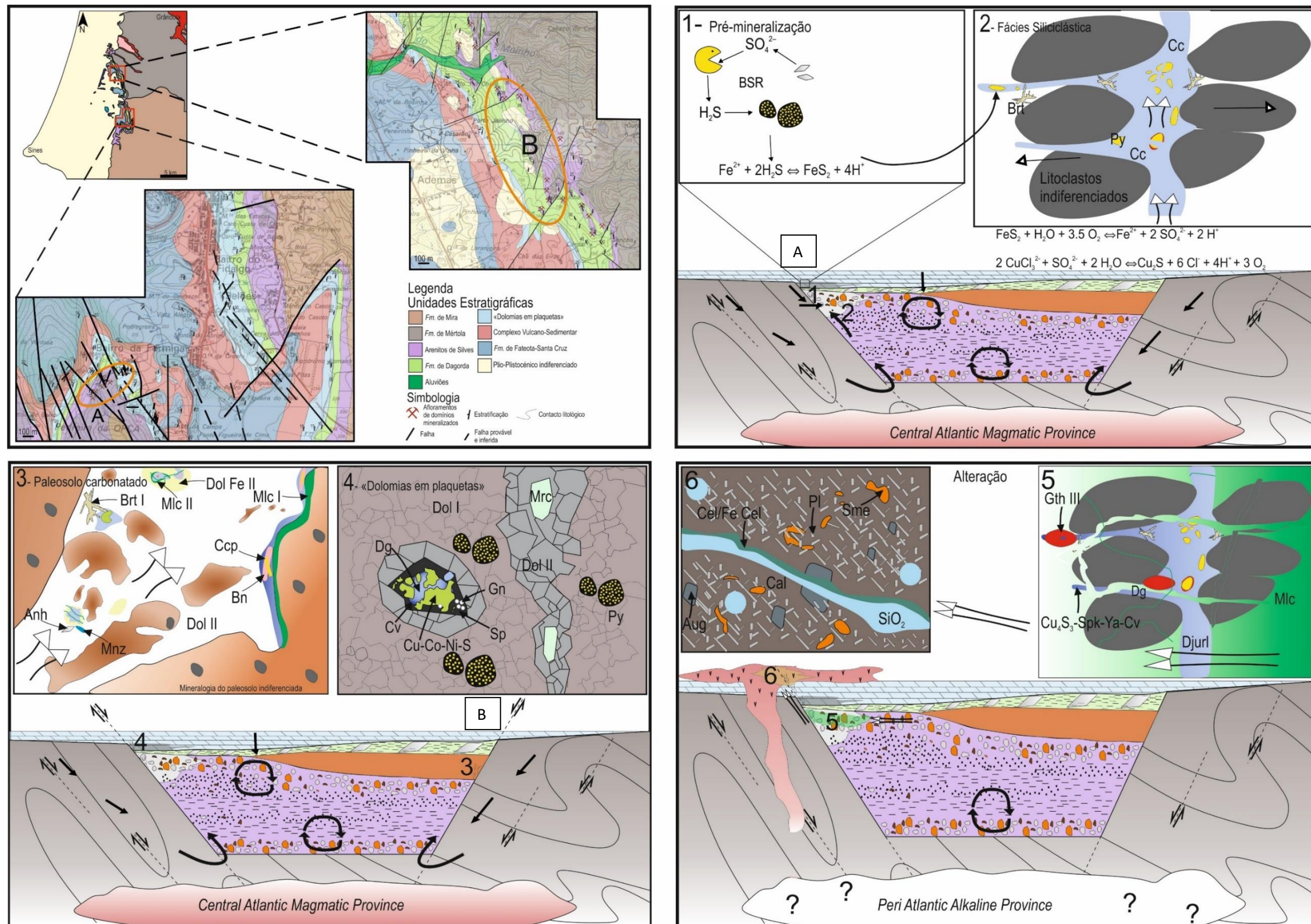


Figura VIII. 4 – Proposta de esquema da evolução das ocorrências de cobre (+ Ba + Zn + Co + Ni + Pb) em Santiago do Cacém, contemplando os diferentes estádios evolutivos, resultante da integração dos dados obtidos durante o reconhecimento de campo e a caracterização petrográfica. Os cortes esquemáticos pretendem representar a sequência estratigráfica da sub-bacia de Santiago do Cacém, com os sectores onde foram observadas as ocorrências de Cu, nomeadamente, A - a delimitar as área de Fateota (fácies siliciclástica) e da pedreira (fácies cinzenta das “dolomias em plaquetas”) e o sector B - a delimitar os domínios de pedogénese carbonatada. Os estádios apresentados correlacionam-se com os quadros paragenéticos apresentados no capítulo V – Caracterização petrográfica, encontrando-se o estádio 1 associado ao evento de pré-mineralização, com a circulação per descensum de fluidos redutores responsáveis pelo desenrubescimento (halo de redução), ao qual se associa o evento de piritização; os estádios 2, 3 e 4 ao evento de mineralização essencialmente sulfureta, associado à circulação de fluidos basinais, com contribuições das sequências evaporíticas da Fm. de Dagorda, das sequências siliciclásticas dos Arenitos de Silves, com potencial interação com o Soco Varisco e/ou mineralizações pré-existentes, cujo motor térmico responsável pela circulação desses fluidos pode estar associado ao evento magmática da CAMP, por não se encontrar evidências de mineralização a topo das “dolomias em plaquetas”; os estádios 5 e 6 compreendem os processos de alteração supergénica responsáveis pelas transformações mais tardias dos sulfuretos, associadas a um processo de oxidação, que, em última, instância, são completamente transformados em malaquite, atendendo à elevada $p\text{CO}_2$. A interpretação deste processo de alteração supergénica está associada a uma recarga hidrológica dos aquíferos, com evidências na distribuição estratiforme da malaquite ao longo dos estratos de maior permeabilidade areno-conglomeráticos, cujos fluidos oxidantes e carbonatados são posteriormente canalizofocalizados em zonas de canais de escoamento de fluido, responsáveis pelo metassomatismo das sequências dolomíticas e vulcânicas.

CAPÍTULO IX – CONSIDERAÇÕES FINAIS

As ocorrências de Cu de Santiago do Cacém encontram-se hospedadas em três litofácies distintas do Grupo de Silves, nomeadamente: (i) o termo mais basal, siliciclástico areno-conglomerático dos Arenitos de Silves, que apresenta conteúdos litoclásticos e mineraloclásticos variados, predominantemente quartzitos, grauvaques e quartzo com quantidades menores de quartzovaques, chertes e pelitos, bastante mal rolados, tendencialmente angulosos; (ii) um termo intermédio, que compreende um paleosolo carbonatado parcialmente dolomitizado que se desenvolve a topo dos Arenitos de Silves, de estruturação interna variada, com *fenestrea*, rizo-concreções e nodulação, de aspecto marmoreado como resultado da progressão heterogénea das reacções de dolomitização (iii) o termo mais a topo que corresponde à fácies cinzenta do membro “Dolomias em plaquetas”, com registo de exposição sub-aérea dado por *fenestrea* e laminação ondulada, de granularidade variável e parcialmente recristalizado, com registo de actividade orgânica sob a forma de icnofósseis e de pirite framboidal singenética.

A caracterização petrográfica dos diferentes litótipos permitiu identificar dois estádios de evolução: a sedimentação (E1) e a mineralização (E2). O estádio de mineralização apresenta carácter epigenético evidenciado por domínios de impregnação e fracturação inter a tansgranular e pela progressão de processos acoplados de dissolução-reprecipitação. A evolução da mineralização divide-se em três sub-estádios: Pré-mineralização (E2a), Mineralização (E2b) e Retrabalhamento supergénico (E2c). O sub-estádio de Pré-mineralização apenas foi definido na fácies siliciclástica e desenvolve-se sob a forma de preenchimentos de espaços intergranulares de pirite, correlativos dos halos de redução que se observam em domínios adjacentes, associado à circulação *per descensum* de fluidos de natureza ácida e redutora responsável pela argilização dos feldspatos potássicos, por descarbonatação por e desenrubescimento. De uma forma geral, a associação mineral do sub-estádio da mineralização é constituída por calcopirite, bornite, djurleite, digenite, Cu-Co-Ni-S, esfalerite, galena, marcassite e barite. Segue-se a etapa de alteração supergénica responsável pelo desenvolvimento de spionkopite, Cu₄S₃, yarrowite, covelite, anidrite, monazite, goetite e malaquite. Realça-se que, devido à maior permeabilidade primária, a fácies siliciclástica é a que tem maior registo de alteração e aquela em que se dá deposição estratiforme da malaquite, cuja distribuição é controlada pelo cimento dolomítico desta fácies. Contudo, a granularidade mais fina das espécies minerais que compõem a mineralização no paleosolo carbonatado e na fácies cinzenta das “Dolomias em plaquetas”, torna-os mais susceptíveis de alteração.

A sucessão é igualmente afectada por diferentes halos de carbonatação, silicificação, oxidação e argilização no membro das “dolomias em plaquetas” e basálticas do Complexo Vulcano-sedimentar, que poderão compreender expressões distais do evento mineralizante, dada a associação espacial dos domínios mineralizados com estruturas NNW-SSE a NW-SE evidenciada pelas anomalias delimitadas com base em pedogeoquímica, posteriormente confirmadas durante o reconhecimento de campo. É de realçar o controlo litogeoquímico de cada uma das unidades que compõem a sucessão lito-estratigrafia da região, nomeadamente o membro das “dolomias em plaquetas” para Zn e o Complexo Vulcano-sedimentar para Cu, na apreciação do mapeamento da geoquímica de solos segundo o padrão cartográfico, *grosso modo*, N-S a NW-SE; esta sobreposição do padrão cartográfico com algumas das estruturas evidenciadas, dificulta a distinção dos diferentes sinais geoquímicos.

As fases minerais estudadas não apresentam desvios significativos à composição ideal, com excepção de alguns carbonatos e óxidos. Para o sistema Cu-Fe-S, as várias fases minerais apresentam variações químicas em função do contexto textural e da natureza do encaixante que, juntamente com a menor abundância mineralógica para o termo mais a topo, sugere enriquecimento residual de metais mais solúveis (*e.g.* Fe, Zn, Co, Pb) nos fluidos mineralizantes *per ascensum* para as sequências

estratigraficamente superiores, traduzindo-se, *grosso modo*, na paragénese calcocite-calcopirite(-Cu-Co-Ni-S)-bornite-(esfalerite-galena)-marcassite, após interacção com a pirite previamente formada. A sequência de deposição inferida sugere que as reacções de deposição são inicialmente (*i.e.* no termo mais basal siliciclástico) devidas a um contraste *redox* e pH ou incremento da $a\text{H}_2\text{S}$ para as sequências superiores, como é reportado em diferentes estudos de mineralizações do tipo *Sediment-hosted Stratiform Copper deposit* e onde as ocorrências de Cu de Santiago do Cacém se enquadram.

Outros aspectos que se realçam e que apresentam uma forte influência na evolução do sistema mineralizante estão associados à quimio-estratigrafia da sequência estratigráfica, nomeadamente, evaporitos da Formação de Dagorda como fonte de Cl^- para a complexação e transporte de metais e eventos tectono-térmicos que a bacia experimentou, como a CAMP ou a intrusão do Maciço de Sines, como motor térmico que promove a circulação de fluidos.

IX.1 - CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora os resultados obtidos neste relatório sejam relevantes do ponto de vista metalogenético, o seu carácter inédito torna aconselhável a (re)apreciação de diferentes aspectos. Sugerem-se como futuros trabalhos:

- (i) Trabalhos de cariz estratigráfico, químio-estratigráfico e estrutural de detalhe de forma a tentar colocar em evidência novos domínios de redução potencialmente mineralizados, bem como compreender as influências geoquímicas locais na interacção fluido/rocha e as estruturas que são palco da circulação de fluidos mineralizantes;
- (ii) Trabalhos de prospecção adequados à avaliação da extensão da mineralização em profundidade inicialmente através de sanjas e/ou poços, principalmente nos domínios que apresentam maiores evidências de mineralização – fácies siliciclástica;
- (iii) Reanalizar quimicamente as amostras de solos, com posterior processamento multifractal, devido aos limites de detecção elevados;
- (iv) Embora seja sugerido que a fonte dos metais inclui as sequências *red-bed* mais basais, esta sugestão carece de fundamento factual para o sistema em questão, o que pode ser colmatado através de estudos isotópicos Pb-Pb em rocha total. Complementarmente, a datação do evento mineralizante pode ser feita através do par Re-Os em sulfuretos ou U-Th-Pb na monazite autigénica identificada nas fracturas mineralizadas do paleosolo carbonatado;
- (v) Realizar estudos de inclusões fluidas em minerais como a barite e/ou dolomite para compreender a natureza dos fluidos mineralizantes;
- (vi) Realizar estudos isotópicos de S para perceber a fonte do enxofre e os processos envolvidos na formação de algumas espécies minerais sulfuretadas (*e.g.* BSR e/ou TSR);
- (vii) Atendendo à documentação de ocorrências de cobre na bacia do Algarve e na bacia Lusitânica, propõem-se o alargamento dos estudos para uma escala regional, para melhor compreensão do sistema mineral em causa.

CAPÍTULO X – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, T. M., Gawthorpe, R. L., Hunt, D. W. and Monteiro, J. H. (2002). Jurassic tectono-sedimentary evolution of the Northern Lusitanian Basin (offshore Portugal). *Marine and Petroleum Geology*, 19, 727-754.
- Alves, T. M., Moita, C., Sandnes, F., Cunha, T., Monteiro, J. H. and Pinheiro, L. M. (2006). Mesozoic-Cenozoic evolution of North Atlantic continental-slope basins: The Peniche basin, western Iberian margin. *AAPG Bulletin*, 90 (1), 31-60.
- Alves, T.M., Moita, C., Cunha, T., Ullnaess, M., Myklebust, R., Monteiro, J.H. and Manuppella, G., 2009. Diachronous evolution of Late Jurassic–Cretaceous continental rifting in the northeast Atlantic (west Iberian margin). *Tectonics*, 28, TC4003, doi:10.1029/2008TC002337.
- Arias, M., Gumiel, P. e Martín-Izard, A. (2012). Multifractal analysis of geochemical anomalies: A tool for assessing prospectivity at the SE border of the Ossa Morena Zone, Variscan Massif (Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 122, 101-112.
- Azerêdo, A. C., Duarte, L. V., Henriques, M. H., Manuppella, G. (2003). Da dinâmica continental no Triásico aos Mares do Jurássico Inferior e Médio. *Cadernos de Geologia de Portugal*, Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 43 pp..
- Bailey, S.W. (1984). Crystal chemistry of true micas. *In: Micas* (S.W. Bailey, .eds), Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy 13, 347-403.
- Branam, T. D. e Ripley, E. M. (1990). Genesis of sediment-hosted copper mineralization in south-central Kansas; sulfur/carbon and sulfur isotope systematics. *Economic Geology*, 85(3), 601-621.
- Brown, A. C. (1971). Zoning in the White Pine copper deposit, Ontonagon County, Michigan. *Economic Geology*, 66(4), 543-573.
- Brown, A. C. (1984) Alternative sources of copper for stratiform copper deposits. *Precambrian Research* 25: 61–74.
- Brown, A. C. (1997). World-class sediment-hosted stratiform copper deposits: Characteristics, genetic concepts and metallotects. *Australian Journal of Earth Sciences*, 44(3), 317-328.
- Brown, A. C. (2005). Refinements for footwall red-bed diagenesis in the sediment-hosted stratiform copper deposits model. *Economic Geology*, 100(4), 765-771.
- Brown, A. C. (2009). A process-based approach to estimating the copper derived from red beds in the sediment-hosted stratiform copper deposit model. *Economic Geology*, 104(6), 857-868.
- Brown, A. C. (2017). Constraints on Conceptual and Quantitative Modeling of Early Diagenetic Sediment-Hosted Stratiform Copper Mineralization. *Minerals*, 7(10), 192.
- Brown, A.C. (2014) Low-Temperature Sediment-Hosted Copper Deposits. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. 13. 251–271. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01110-4>.

- Callegaro, S., Rapaille, C., Marzoli, A., Bertrand, H., Chiaradia, M., Reisberg, L., ... e Youbi, N. (2014). Enriched mantle source for the Central Atlantic magmatic province: New supporting evidence from southwestern Europe. *Lithos*, 188, p. 15-32, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.021>
- Callegaro, S., Rapaille, C., Marzoli, A., Bertrand, H., Chiaradia, M., Reisberg, L., ... e Youbi, N. (2014). Enriched mantle source for the Central Atlantic magmatic province: new supporting evidence from southwestern Europe. *Lithos*, 188, 15-32.
- Casas A., Cortés A.L., Liesa C., Soria A.R., Terrinha P., Kullberg J.C., da Rocha R., Estudio comparado de la evolución e inversión de distintas cuencas mesozoicas de la Placa Ibérica, *Geogaceta* 24(1998) 67-70.
- Cathles, L. M. e Adams, J. J. (2005). Fluid flow and petroleum and mineral resources in the upper (< 20 km) continental crust. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 77-110.
- Cheng, Q., 2007. Mapping singularities with stream sediment geochemical data for prediction of undiscovered mineral deposits in Gejiu, Yunnan Province, China. *Ore Geology Reviews* 32, 314–324.
- Cheng, Q., 2008a. Non-linear theory and power-law models for information integration and mineral resources quantitative assessments. *Mathematical Geology* 40, 503–532.
- Cheng, Q., 2008b. Modeling local scaling properties for multiscale mapping. *Vadose Zone Journal* 7, 525–532.
- Cheng, Q., Agterberg, F.P., Ballantyne, S.B., 1994. The separation of geochemical anomalies from background by fractal methods. *J. Geochem. Explor.* 51, 109–130.
- Cheng, Q., Xia, Q., Li, W., Zhang, S., Chen, Z., Zuo, R., Wang, W., 2010. Density/area powerlaw models for separating multi-scale anomalies of ore and toxic elements in stream sediments in Gejiu mineral district, Yunnan Province, China. *Biogeosciences* 7, 3019–3025.
- Craig, J. R., Vaughan, D. J. e Higgins, J. B. (1979). Phase relations in the Cu-Co-S system and mineral associations of the carrollite (CuCo_2S_4)-linnaeite (Co_3S_4) series. *Economic Geology*, 74(3), 657-671.
- Deer, W.A., Howie, R.A. e Zussman, J., 2008. Minerais constituintes das rochas - uma introdução. Tradução de C.A.R. Macedo, Fundação Calouste Gulbenkian. 727 pp.
- Dias, R.P., Oliveira, J.T., Matos, J. X., Ressurreição, R., Pereira, Z., Machado, S., Pais, J., Manuppella, G., 2016. Notícia Explicativa da Carta Geológica de Portugal na escala 1:50000 – Folha 42-A (Grândola), Laboratório Nacional de Energia e Geologia, 106 p.
- Dunham, R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional textures. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, p. 108-121.

- Durieux, C. G., e Brown, A. C. (2007). Geological context, mineralization, and timing of the Juramento sediment-hosted stratiform copper–silver deposit, Salta district, northwestern Argentina. *Mineralium Deposita*, 42(8), 879-899.
- Evans, H. T., e Konnert, J. A. (1976). Crystal structure refinement of covellite. *Am. Mineral*, 61(9-10), 996-1000.
- Folk, R.L., 1959. Practical petrographic classification of limestones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. v. 43/1, p. 1-38.
- Folk, R.L., 1962. Spectral subdivision of limestone types. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 1, p. 62-84.
- García-Navarro, E., Fernández, C., e Camacho, M. A. (2005). Mesozoic tectonic evolution of the southwest continental Iberian Margin. *Geodinamica Acta*, 18(2), 131-144.
- Gieré, R. (1993). Transport and deposition of REE in H₂S-rich fluids: evidence from accessory mineral assemblages. *Chemical Geology*, 110(1-3), 251-268.
- Goble, R. J. (1985). The relationship between crystal structure, bonding and cell dimensions in the copper sulfides. *The Canadian Mineralogist*, 23(1), 61-76.
- Goble, R.J. (1980). Copper sulfides from Alberta: yarrowite Cu₉S₈ and spionkopite Cu₃₉S₂₈. *Caz.Mineral*. 18, 511-518.
- Gonçalves, M.A., Mateus, A., Pinto, F., Vieira, R., 2018. Using multifractal modelling, singularity mapping, and geochemical indexes for targeting buried mineralization: application to the W-Sn Panasqueira ore-system. Portugal. *J. Geochem. Explor.* 189, 42–53.
- Gonçalves, M. A., e Mateus, A. (2019). Delimiting geochemical anomalies in the exploration of covered deposits with multifractal methods and using stream sediment data from the Iberian Pyrite Belt, Southwest Iberia. *Ore Geology Reviews*, 112, 103018.
- Grguric, B. A., e Putnis, A. (1999). Rapid exsolution behaviour in the bornite–digenite series, and implications for natural ore assemblages. *Mineralogical Magazine*, 63(1), 1-12.
- Haynes, D. W., e Bloom, M. S. (1987). Stratiform copper deposits hosted by low-energy sediments; IV, Aspects of sulfide precipitation. *Economic Geology*, 82(4), 875-893.
- Hill, C. A. (1995). H₂S-related porosity and sulfuric acid oil-field karst. In: *Unconformities and porosity in carbonate strata*, D. A. Budd, A. H. Saller, and P. M. Harris (eds.). AAPG Memoir 63, p. 301–306.
- Hitzman MW, Kirkham R, Broughton D, Thorson J, and Selley D (2005) The sediment hosted stratiform copper ore system. In: Hedenquist JW, Thompson JFH, Goldfarb RJ, and Richards JP (eds.) *Economic Geology 100th Anniversary Volume 1905–2005*, pp. 609–642. Littleton, CO: Society of Economic Geologists, Inc.
- Hitzman MW, Selley D, and Bull S (2010) Formation of sedimentary rock-hosted stratiform copper deposits through Earth history. *Economic Geology* 105: 627–639.

- Inverno, C., Manuppella, G., Zbyszewski, G., Pais, J., Ribeiro, M. L., 1993. Notícia Explicativa da Folha 42-C Santiago do Cacém da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000. Serviços Geológicos de Portugal, 75.
- Jabaloy, A., Galindo-Zaldivar, J., e González-Lodeiro, F. (2002). Palaeostress evolution of the Iberian Peninsula (Late Carboniferous to present-day). *Tectonophysics*, 357(1-4), 159-186.
- Jowett EC (1986) Genesis of Kupferschiefer Cu-Ag deposits by convective flow of Rotliegende brines during Triassic rifting. *Economic Geology* 83: 1823–1837.
- Kirkham RV (1989) Distribution, setting and genesis of sediment-hosted stratiform copper deposits. In: Boyle RW, Brown AC, Jefferson CW, Jowett EC, and Kirkham RV (eds.) *Sediment-Hosted Stratiform Copper Deposits*, Geological Association of Canada Special Paper 36, pp. 3–38. Ottawa: Geological Association of Canada.
- Koziy L, Bull S, Large R, and Selley D (2009) Salt as a fluid driver, and basement as a metal source, for stratiform sediment-hosted copper deposits. *Geology* 37: 1107–1110.
- Kullberg, J.C., Rocha, R.B., Soares, A.F., Rey, J., Terrinha, P., Azerêdo, A.C., Callapez, P., Duarte, L.V., Kullberg, M.C., Martins, L., Miranda, J.R., Alves, C., Mata, J., Madeira, J., Mateus, O., Moreira, M., 2013. A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In: R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J.C. Kullberg, (Eds). *Geologia de Portugal. Vol. II – Geologia Meso-cenozóica de Portugal*. Livraria Escolar Editora, 317-368.
- Li, K., Brugger, J., e Pring, A. (2018). Exsolution of chalcopyrite from bornite-digenite solid solution: an example of a fluid-driven back-replacement reaction. *Mineralium Deposita*, 53(7), 903-908.
- Machel, H. G. (2001). Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140(1-2), 143-175.
- Manuppella, G., Balacó Moreira, J. C., 1989. Calcários e dolomitos da área de Melides e Santiago do Cacém. *Estudos, Notas e Trabalhos, Serv. Fomento Mineiro*, 31, 79-94.
- Martins, L. T., Miranda, R., Alves, C., Mata, J., Madeira, J., Munhá, J., Terrinha, P., Youbi, N. and Bensalah, K. (2010). Mesozoic magmatism at the West Iberian margins: timing and geochemistry. *II Central and North Atlantic Conjugate Margins*, Lisbon, Portugal, p.172-175.
- Martins, L.T., Madeira, J., Youbi, N., Munhá, J., Mata, J. e Kerrich, R. (2008) – Rift-related magmatism of the Central Atlantic magmatic province in Algarve, Southern Portugal. *Lithos* 101, p.102-124.
- Mata, J., Alves, C. F., Martins, L., Miranda, R., Madeira, J., Pimentel, N. e Almeida, I. M. (2015). ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages and petrogenesis of the West Iberian Margin onshore magmatism at the Jurassic–Cretaceous transition: Geodynamic implications and assessment of open-system processes involving saline materials. *Lithos*, 236, 156-172.

- Matton, G., e Jébrak, M. (2009). The Cretaceous Peri-Atlantic Alkaline Pulse (PAAP): deep mantle plume origin or shallow lithospheric break-up?. *Tectonophysics*, 469(1-4), 1-12.
- Merino, E., Moore, C., Ortoleva, P., e Ripley, E. (1986). Mineral zoning in sediment-hosted copper-iron sulfide deposits—a quantitative kinetic approach. In *Geology and Metallogeny of Copper Deposits* (pp. 559-571). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Miranda, R. M. L. (2010). Petrogenesis and geochronology of the Late Cretaceous alkaline magmatism in the west Iberian Margin (Doctoral dissertation, Universidade de Lisboa (Portugal)).
- Miranda, R., Valadares, V., Terrinha, P., Mata, J., do Rosario Azevedo, M., Gaspar, M., ... e Ribeiro, C. (2009). Age constraints on the Late Cretaceous alkaline magmatism on the West Iberian Margin. *Cretaceous Research*, 30(3), 575-586.
- Misra K.C. (2000) Sediment-Hosted Stratiform Copper (SSC) Deposits. In: *Understanding Mineral Deposits*. Springer, Dordrecht.
- Mougenot, D., Monteiro, J. H., Dupeuble, P. A., Malod, J. A., 1979. La marge continentale sudportugaise: évolution structurale et sédimentaire. *Ciências da Terra*, 5, 223-246.
- Murowchick, J. B. (1992). Marcasite inversion and the petrographic determination of pyrite ancestry. *Economic Geology*, 87(4), 1141-1152.
- Murowchick, J. B., e Barnes, H. L. (1986). Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(12), 2615-2629.
- Naylor, H., Turner, P., Vaughan, D. J., Boyce, A. J., e Fallick, A. E. (1989). Genetic studies of red bed mineralization in the Triassic of the Cheshire Basin, northwest England. *Journal of the Geological Society*, 146(4), 685-699.
- Naylor, P. H. (1988). Genetic studies of Cu-Pb-Zn mineralisation in Triassic red beds of Western Europe (Doctoral dissertation, Aston University).
- Nowecki, J. P. (2014) Tracing seawater evaporation and its role in the formation of sediment-hosted stratiform copper deposits. University of Southampton, Ocean and Earth Science, Doctoral Thesis, 217pp.
- Oliveira, J.T. (coord.), 1984. Folha 7 e Notícia explicativa, Carta Geológica de Portugal na escala 1:200 000. Serv. Geol. Portugal, 77 p.
- Palain, C. (1979). Connaissances stratigraphiques sur la base du Mésozoïque portugais. *Ciências da Terra*, Univ. Nova de Lisboa, 5, pp. 11-28.
- Palain, C., (1976). Une série détritico terrigène, les «Grés de Silves»: Trias et Lias inférieur du Portugal. *Mem. Serv. Geol. Portugal*, N. S., 25, 377.
- Papenfus, E. B. (1931). " Red bed" copper deposits in Nova Scotia and New Brunswick. *Economic Geology*, 26(3), 314-330.

- Pereira, R. e Alves, T.M., 2011. Margin segmentation prior to continental break-up: A seismic-stratigraphic record of multiphased rifting in the North Atlantic (Southwest Iberia). *Tectonophysics*, 505, 17-34
- Pereira, M. F., e Gama, C. (2017). Detrital provenance of the Upper Triassic siliciclastic rocks from southwest Iberia: a review. *Journal of Iberian Geology*, 43(3), 379-393.
- Pereira, M. F., Gama, C., Chichorro, M., Silva, J. B., Gutiérrez-Alonso, G., Hofmann, M., e Gärtner, A. (2016). Evidence for multi-cycle sedimentation and provenance constraints from detrital zircon U–Pb ages: Triassic strata of the Lusitanian basin (western Iberia). *Tectonophysics*, 681, 318-331.
- Pereira, R., (2013). Continental rifting and post-breakup evolution of Southwest Iberia: Tectono-stratigraphic record of the first segment of the North Atlantic Ocean. School of Earth and Ocean Sciences. Cardiff, Cardiff University. PhD, 343.
- Pereira, R., Alves, T. M, e Mata, J. (2017). Alternating crustal architecture in West Iberia: a review of its significance in the context of NE Atlantic rifting. *Journal of the Geological Society*, 174(3), 522-540.
- Pimentel, N. L. (1998) - Considerações sedimentológicas acerca do Triásico de Santiago do Cacém". V Congr. Nac.de Geologia. Comun. I.G.M. 84 (1), pp. A:38-40.
- Pinheiro, L. M., Wilson, R. C. L., Reis, R. P. d., Whitmarsh, R. B. and Ribeiro, A. (1996). The western Iberia margin: A geophysical and geological overview. in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results*. R. B. Whitmarsh, D. S. Sawyer, A. Klaus and D. G. Masson. 149, 3-23.
- Posfai, M., e Buseck, P. R. (1994). Djurleite, digenite, and chalcocite: Intergrowths and transformations. *American Mineralogist*, 79(3-4), 308-315.
- Preto, N., Breda, A., Dal Corso, J., Spötl, C., Zorzi, F., e Frisia, S. (2015). Primary dolomite in the Late Triassic Travenanzes Formation, Dolomites, Northern Italy: facies control and possible bacterial influence. *Sedimentology*, 62(3), 697-716.
- Rajabpour, S., Abedini, A., Alipour, S., Lehmann, B., e Jiang, S. Y. (2017). Geology and geochemistry of the sediment-hosted Cheshmeh-Konan redbed-type copper deposit, NW Iran. *Ore Geology Reviews*, 86, 154-171.
- Rapaille, C., Marzoli, A., Bertrand, H., Féraud, G., Reisberg, L. and Fontignie, D. (2003). Geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age of the European part of the Central Atlantic Magmatic Province. *Geophysical Research Abstracts*, 11791.
- Rasmussen, E. S., Lomholt, S., Andersen, C. and Vejbaek, O. (1998). Aspects of the structural evolution of the Lusitanian basin in Portugal and the shelf slope area offshore Portugal. *Tectonophysics*, 300, 199-225.
- Renfro, A. (1974). Genesis of evaporite-associated stratiform metalliferous deposits; a Sabkha process. *Economic Geology*, 69(1), 33-45.
- Ribeiro, A. (2002). *Soft plate and impact tectonics*. Springer. 324 pp.

- Ribeiro, A., Antunes, M. T., Ferreira, M. P., Rocha, R. B., Soares, A. F., Zbyszewski, G., Almeida, F. M. d., Carvalho, D. d. and Monteiro, J. H. (1979). Introduction à la Géologie générale du Portugal, Serviços Geológicos de Portugal 114 pp.
- Ribeiro, A., Kullberg, M. C., Kullberg, J. C., Manuppella, G. and Phipps, S. (1990). A review of Alpine tectonics in Portugal: Foreland detachment in basement and cover rocks. *Tectonophysics*, 184 (3-4), 357-366.
- Ribeiro, F., Mateus, A., e Azerêdo, A. C. (2019). Fault-controlled magnetite-rich breccias in Jurassic limestones: Evidence for concealed epigenetic ore systems in the Lusitanian Basin (Portugal)?. *Ore Geology Reviews*, 114, 103-125.
- Ripley, E., Merino, E., Moore, C., e Ortoleva, P. (1985). MINERAL ZONING IN SEDIMENT-HOSTED COPPER DEPOSITS. In *Regional Studies and Specific Deposits* (pp. 237-260). Elsevier.
- Rose, A.W. (1976). The effect of cuprous chloride complexes in the origin of red-bed copper and related deposits. *Economic Geology* 71: 1036–1048.
- Rose, A.W. and Bianchi-Mosquera, G.C. (1993). Adsorption of Cu, Pb, Zn, Co, Ni, and Ag on goethite and hematite: A control on metal mobilization from red beds into stratiform copper deposits. *Economic Geology* 88: 1226–1236.
- Schermerhorn, L. J. G., Priem, H. N. A., Boelrijk, N. A. I. M., Hebeda, E. H., Verdurmen, E. A. T. and Verschure, R. H. (1978). Age and origin of the Messejana dolerite fault-dike system (Portugal and Spain) in the light of the opening of the North Atlantic Ocean. *Journal of Geology*, 86 (3), 299-309.
- Schoonen, M.A.A., 2004, Mechanisms of sedimentary pyrite formation, in Amend, J.P., Edwards, K.J., and Lyons, T.W., eds., *Sulfur biogeochemistry—Past and present*: Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper 379, p. 117–134
- Serrano, M. J. G., Sanz, L. F. A., e Nordstrom, D. K. (2000). REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chemical Geology*, 165(3-4), 167-180.
- Shoonen, M. A. A., e Barnes, H. L. (1991). Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solutions: III. Hydrothermal processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3491-3504.
- Shuguang, Z., Kefa, Z., Yao, C., Jinlin, W., & Jianli, D. (2015). Exploratory data analysis and singularity mapping in geochemical anomaly identification in Karamay, Xinjiang, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 154, 171-179.
- Sillitoe, R.H., 2009, Supergene silver enrichment reassessed: in Titley, S.R.; ed, *Supergene environments, processes and products*: Society of Economic Geologists, Special publication No. 14, p. 15–32.
- Stapel, G., Cloetingh, S. and Pronk, B. (1996). Quantitative subsidence analysis of the Mesozoic evolution of the Lusitanian Basin (western iberian margin). *Tectonophysics*, 266 (1-4), 493-507.

- Sverjensky, D.A., 1987. The role of migrating oil field brines in the formation of sediment hosted Cu-rich deposits. *Economic Geology* 82, 1130-1141.
- Terrinha, P., Kullberg, J. C., Neres, M., Alves, T., Ramos, A., Ribeiro, C. e Luís, J. (2019). Rifting of the Southwest and West Iberia Continental Margins. In *The Geology of Iberia: A Geodynamic Approach* (pp. 251-283). Springer, Cham.
- Tischendorf, G., Forster, H. J., Gottesmann, B., & Rieder, M. (2007). True and brittle micas: composition and solid-solution series. *Mineralogical Magazine*, 71(3), 285-320.
- Tischendorf, G., Rieder, M., Förster, H. J., Gottesmann, B., & Guidotti, C. V. (2004). A new graphical presentation and subdivision of potassium micas. *Mineralogical Magazine*, 68(4), 649-667.
- Tucholke, B. E. and Sibuet, J.-C. (2007). Leg 210 synthesis: Tectonic, magmatic, and sedimentary evolution of the Newfoundland-Iberia rift. in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. B. E. Tucholke, J.-C. Sibuet and A. Klaus. College Station, TX, Ocean Drilling Program. College Station, TX, 210, 1-56.
- Verati, C., Rapaille, C., Feraud, G., Marzoli, A., Bertrand, H. and Youbi, N. (2007). Ar-40/Ar-39 ages and duration of the Central Atlantic Magmatic Province volcanism in Morocco and Portugal and its relation to the Triassic-Jurassic boundary. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 244 (1-4), 308-325.
- Verati, C.; Rapaille, C.; Féraud, G.; Marzoli, A.; Bertrand, H. e Youbi, N. (2007) – $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages and duration of the Central Atlantic Magmatic Province volcanism in Morocco and Portugal and its relation to the Triassic-Jurassic boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244, p.308-325.
- Warren, J., 2000. Evaporites, brines and base metals: Low-temperature ore emplacement controlled by evaporite diagenesis. *Australian Journal of Earth Sciences* 47, 179-208.
- Whiteside, L. S. e Goble, R. J. (1986). Structural and compositional changes in copper sulfide during leaching and dissolution. *The Canadian Mineralogist*, 24(2), 247-258.
- Whitney, D. L. e Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185–187.
- Wood, S. A. (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82, 159-186.
- Woodward, L. A., Kaufman, W. H., Schumacher, O. L., e Talbott, L. W. (1974). Strata-bound copper deposits in Triassic sandstone of Sierra Nacimiento, New Mexico. *Economic Geology*, 69(1), 108-120.
- Youbi, N., Martins, L., Munhá, J., Ibouh, H., Madeira, J., Ait Chayeb, E., El Boukhari, A. (2003) – The Late Triassic-Early Jurassic Volcanism of Morocco and Portugal in the framework of the

Central Atlantic Magmatic Province. In Hames, W., MsHone, J., Renne, P., Ruppel, C. (Eds.) The Central Atlantic Magmatic Province: Insights from fragments of Pangea. Geophysical Monographs Series American Geophysical Union, 136, p. 179-207.

CAPÍTULO XI - ANEXOS

I - AMOSTRAGEM E LEVANTAMENTO FOTOGRÁFICO E FOTOMICROGRÁFICO

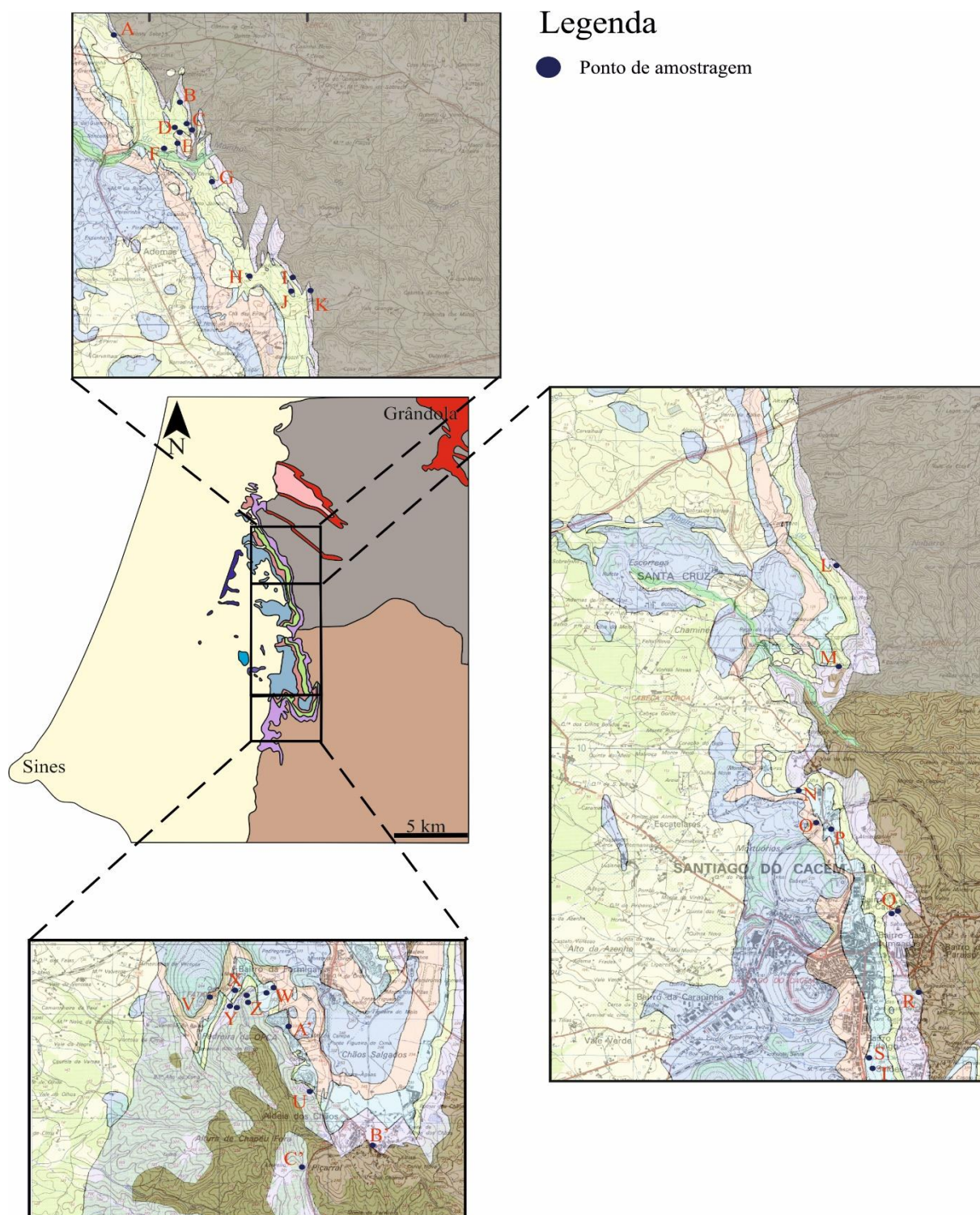
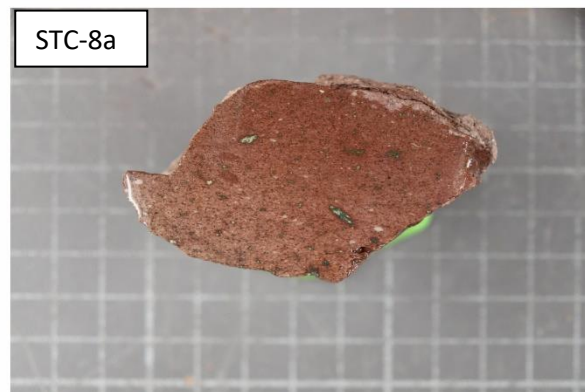
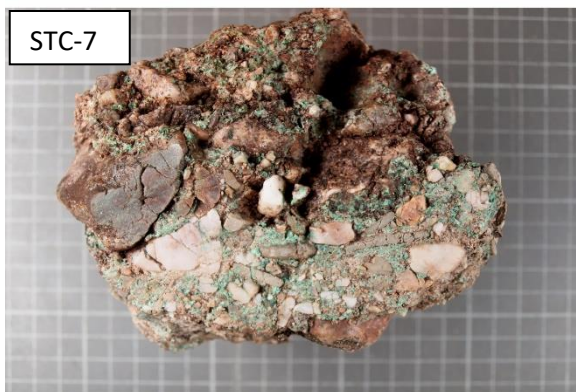
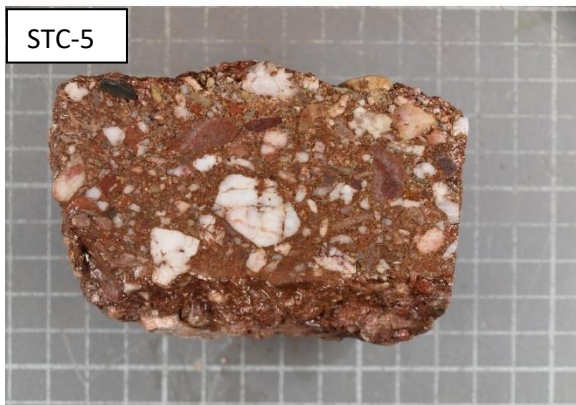
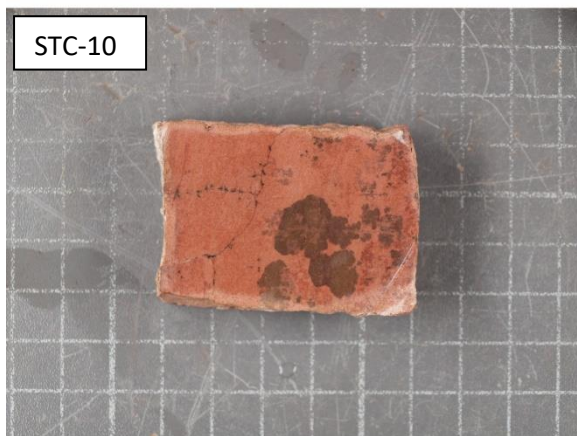
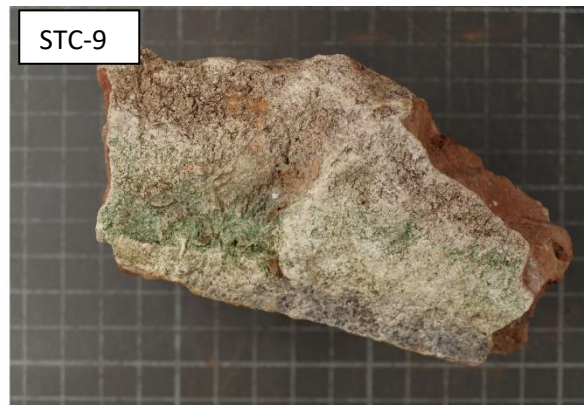
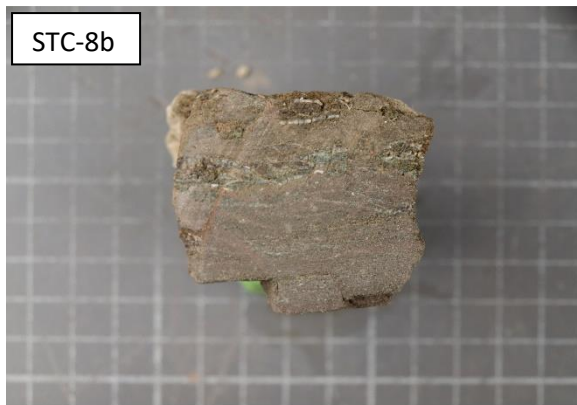
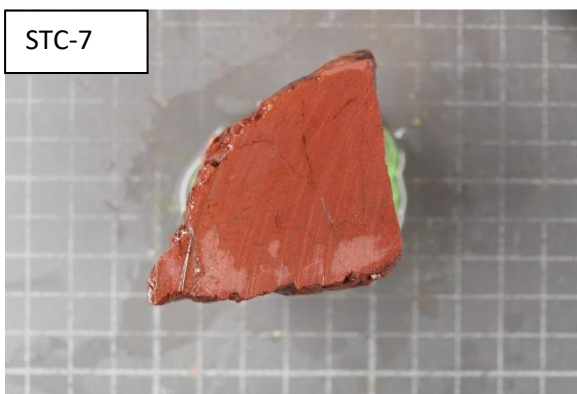
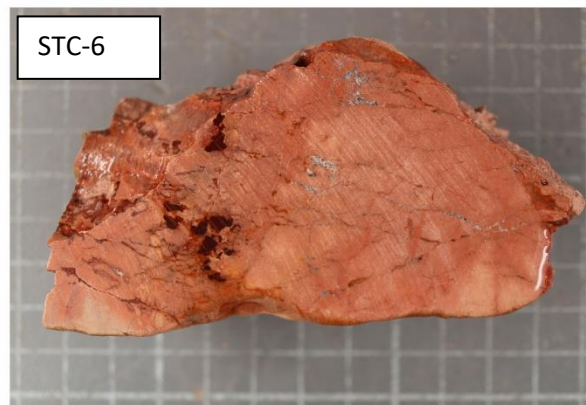
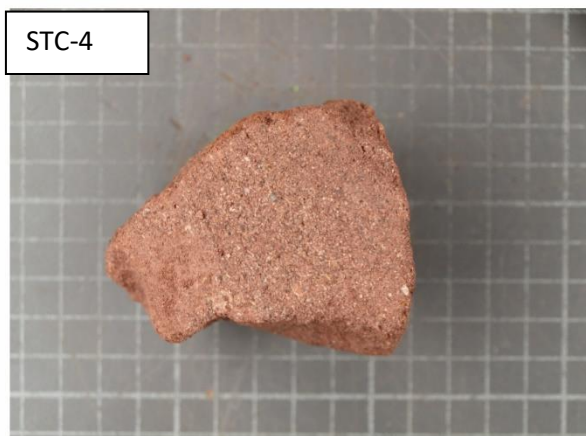
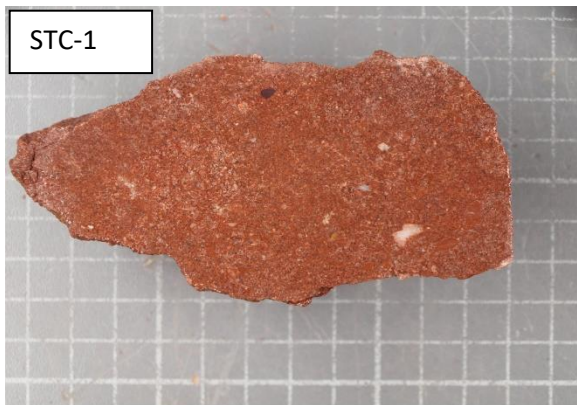
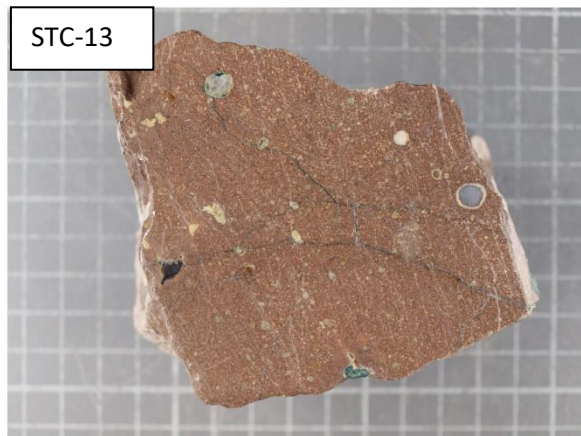
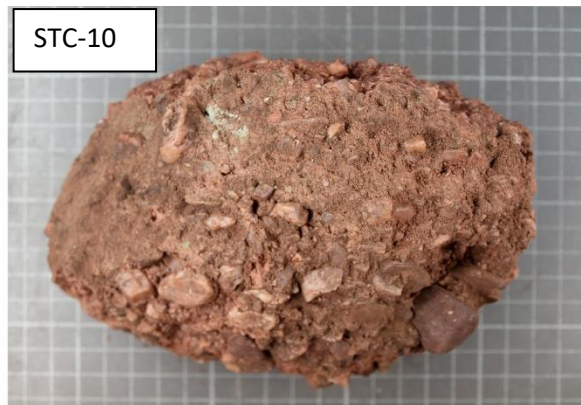


Figura XI. 1 - Localização geográfica e geológica da amostragem realizada no decorrer do reconhecimento de campo. A – ADM-21 ; B – ADM-10 ; C – ADM-7,8 e 9 ; D – ADM-12 e 13 ; E – ADM-1,2 e 15 ; F – ADM-14, 18, 19 e 20 ; G – ADM-11 ; H – ADM-16 ; I – ADM-3 ; J – ADM-4 ; K – ADM-5 e 6 ; L – STC-16 ; M – STC-15 ; N – STC-14 ; O – STC-19 ; P – STC-5 e 6 ; Q – STC-2, 3 e 4 ; R – STC-1 ; S – STC-8 ; T – STC-7 ; U – STC-23 ; V – FAT-8 ; W – STC-12, 18 e 21 ; X – FAT-9 ; Y – FAT-1,2,3,4 e 5 ; Z – FAT 6 e 7 ; A' – STC-13, 16, 17,20 e 24 ; B' – STC-9 ; C' – STC-10 e 11. O registo fotográfico encontra-se nas imagens seguintes.





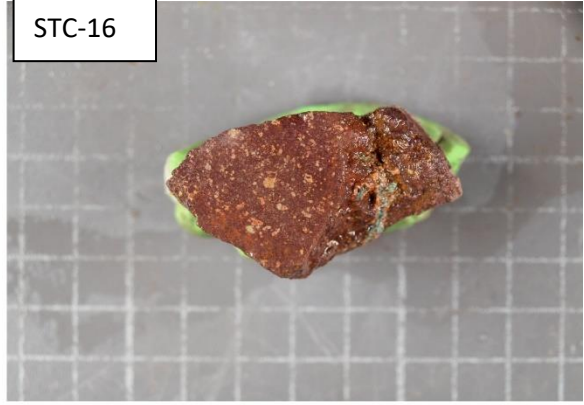




STC-15



STC-16



STC-17



STC-18



STC-19



STC-20



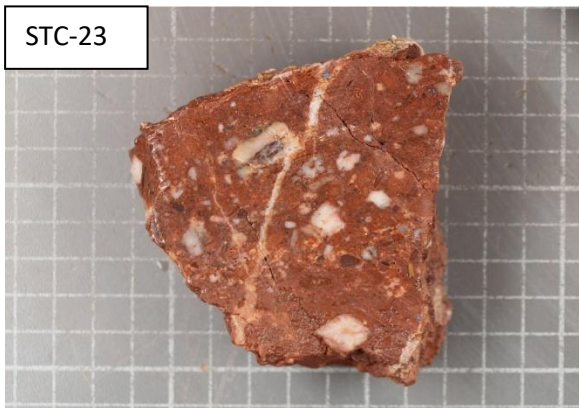
STC-21



STC-22



STC-23



STC-24



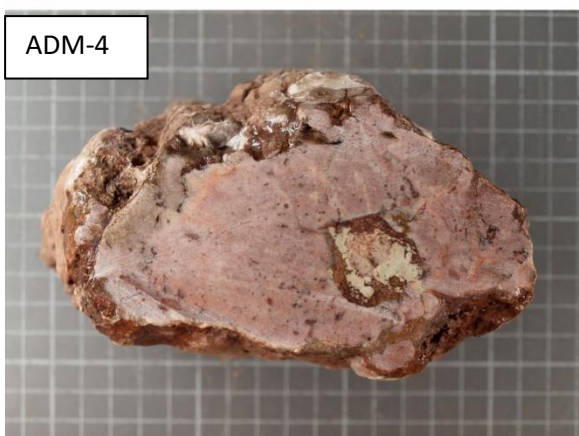
ADM-1 e 2



ADM-3



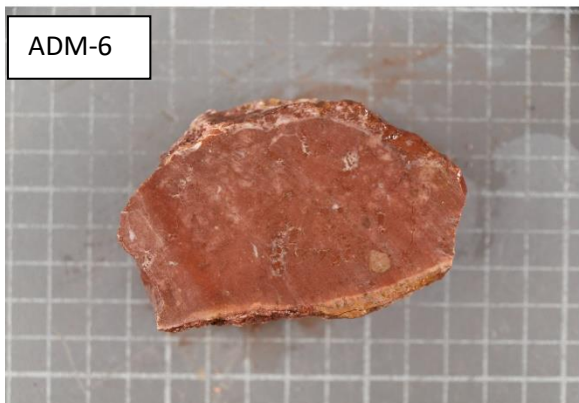
ADM-4



ADM-5



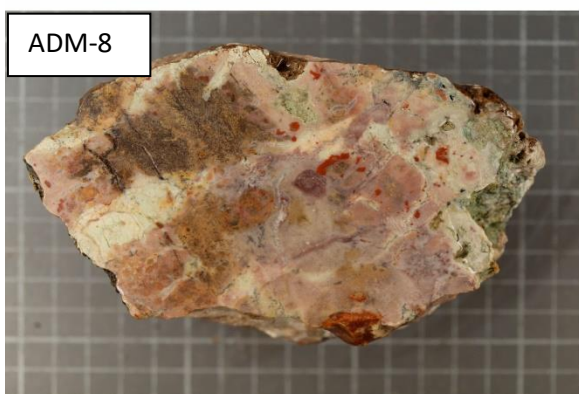
ADM-6



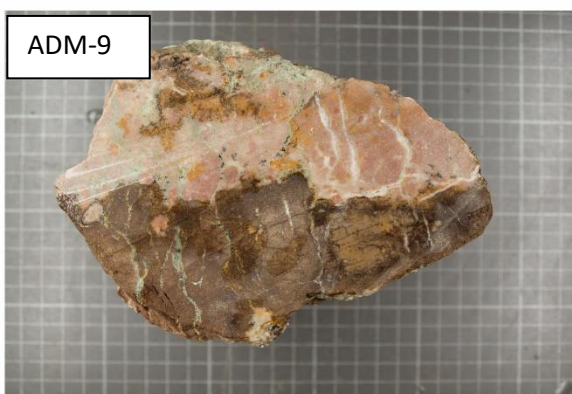
ADM-7



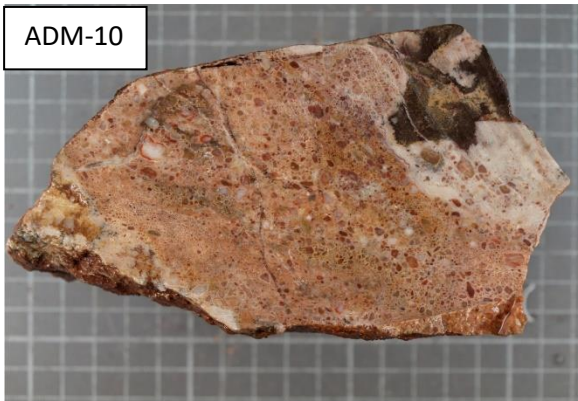
ADM-8



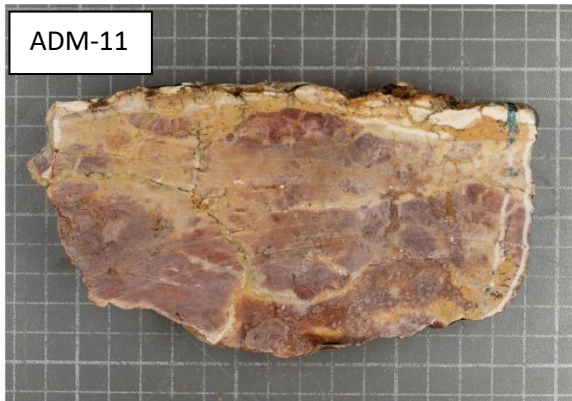
ADM-9



ADM-10



ADM-11



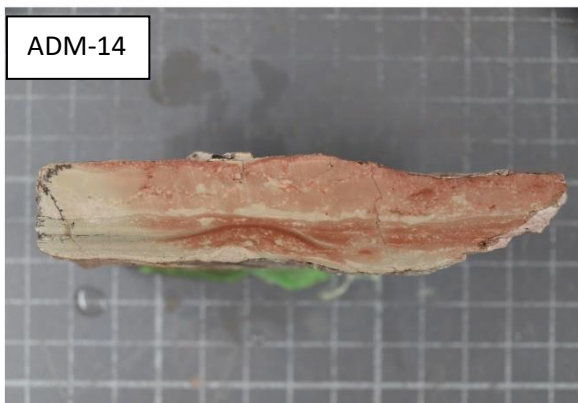
ADM-12



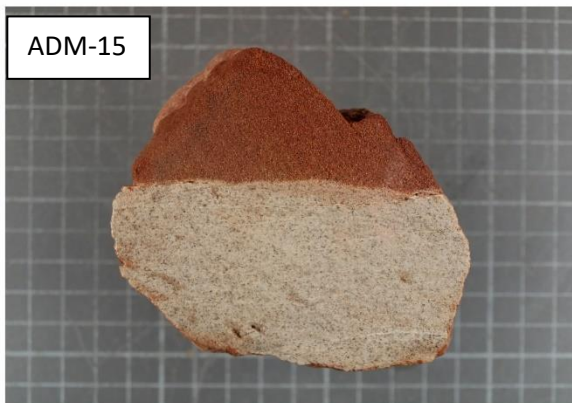
ADM-13



ADM-14



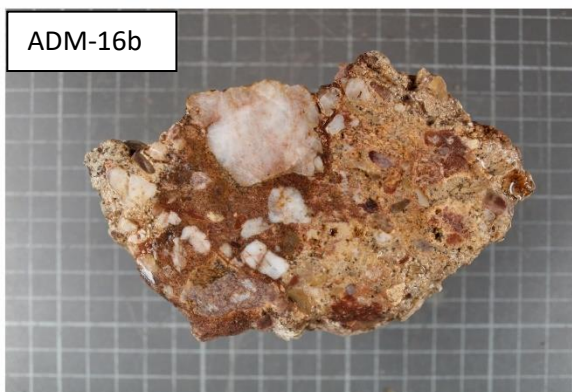
ADM-15



ADM-16a



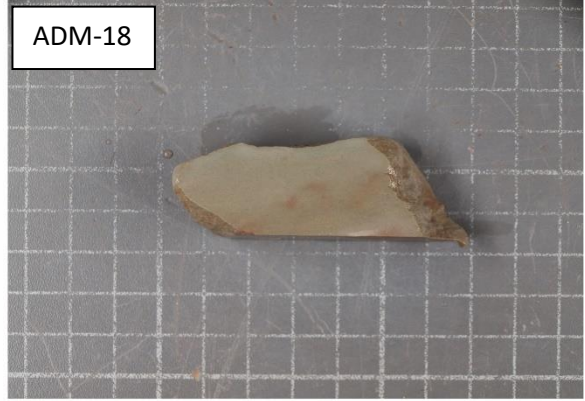
ADM-16b



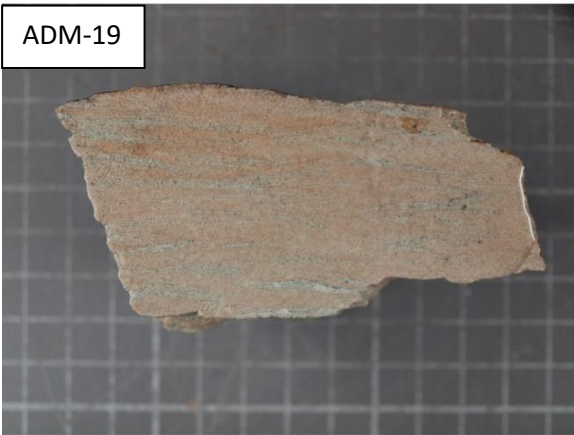
ADM-17



ADM-18



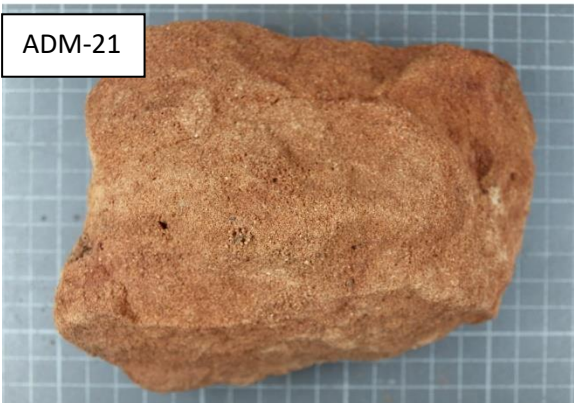
ADM-19



ADM-20



ADM-21



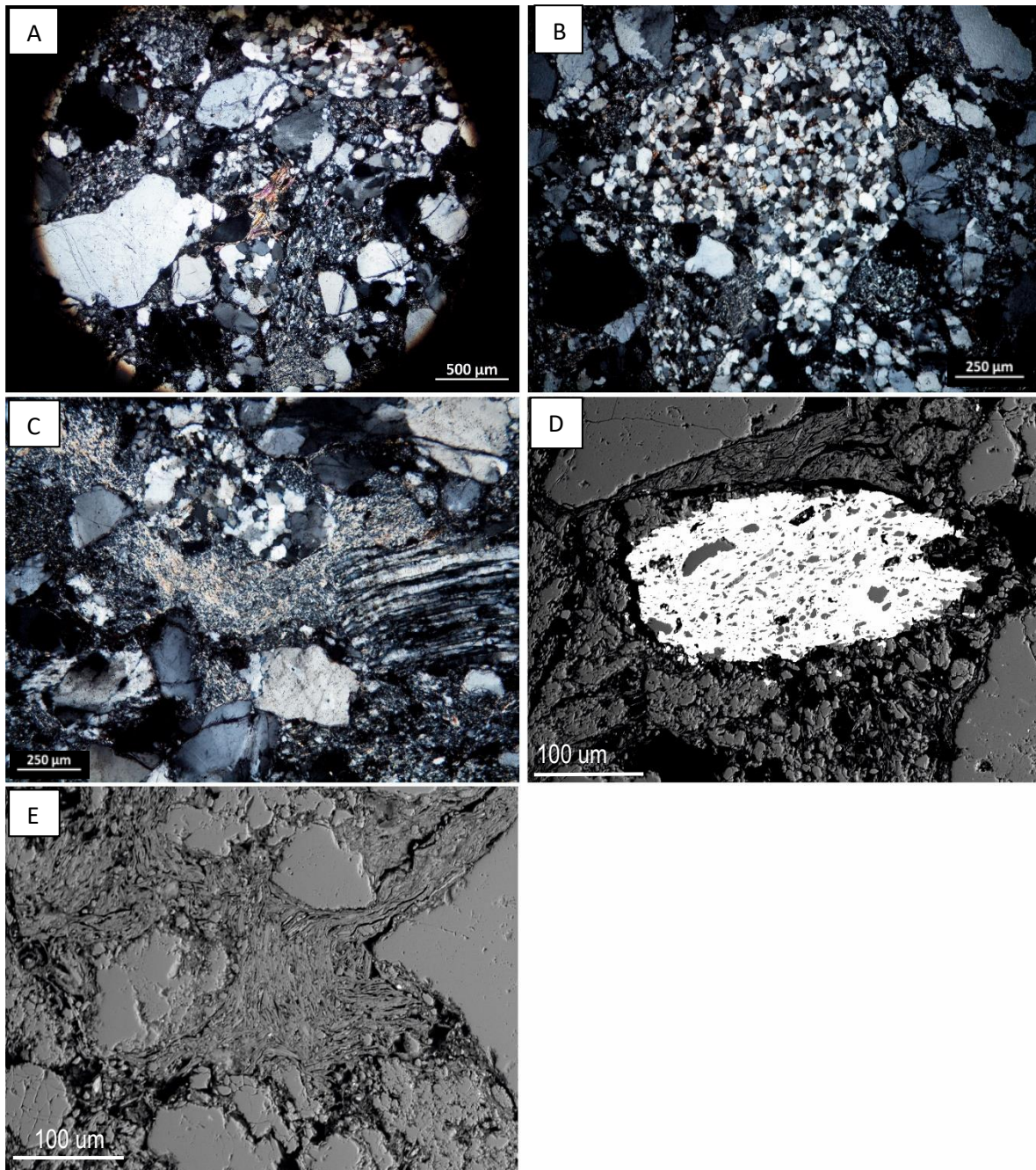


Figura XI. 2 – A,B,C e E - Fotomicrografias dos aspectos de argilização dos feldspatos K nos halos de redução da fácies siliciclástica. D- Aspecto de alteração da monazite nos halos de alteração das sequências siliciclásticas.

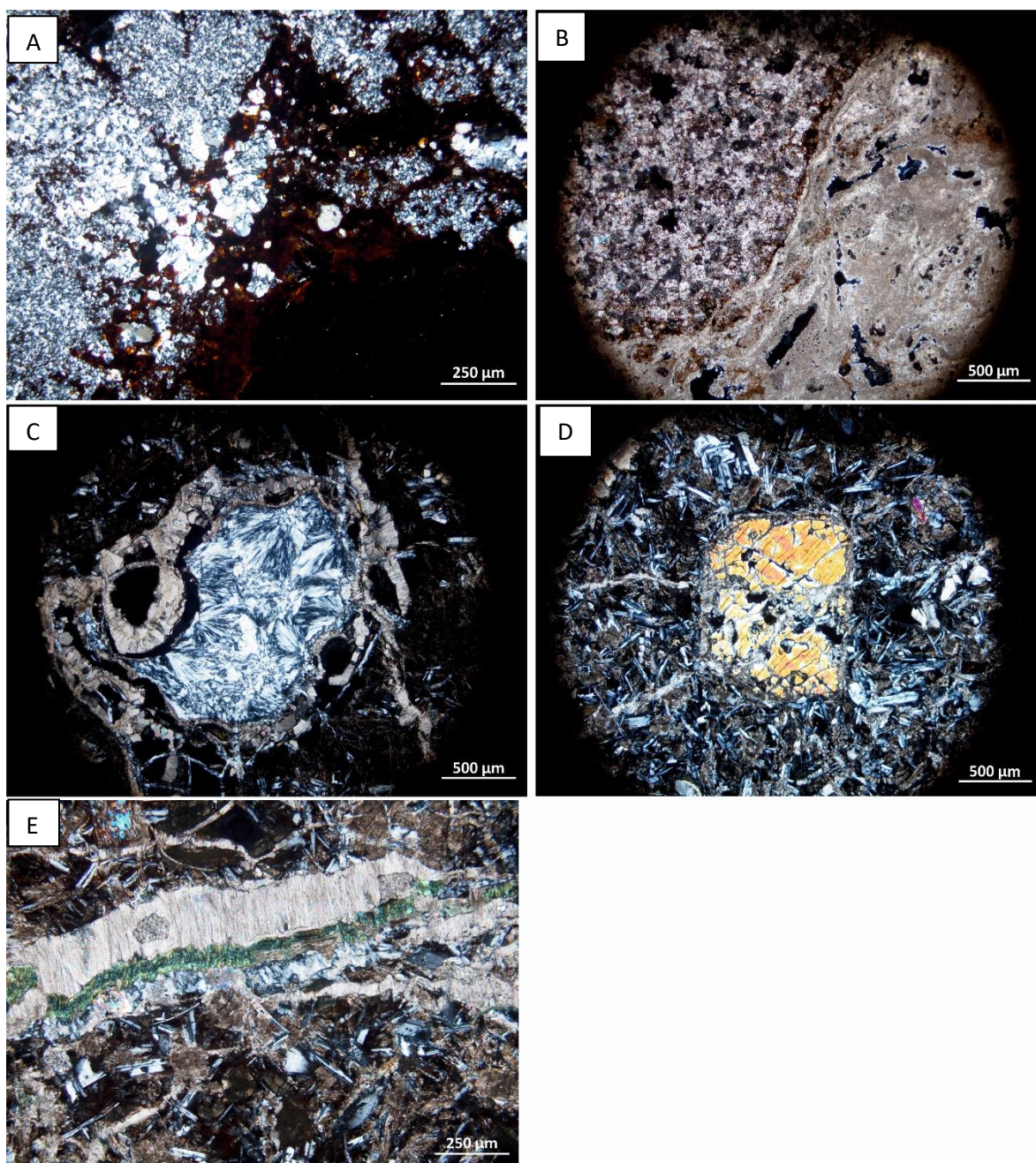


Figura XI. 3 – Fotomicrografia A e B – Halos de alteração (oxidação, silicificação e carbonatação) das sequências dolomíticas do membro “Dolomias em plaquetas”; Fotomicrografia C, D e E – Halos de alteração (carbonatação, argilização e silicificação) das sequências basálticas da CAMP.

II - GEOQUÍMICA DE SOLOS

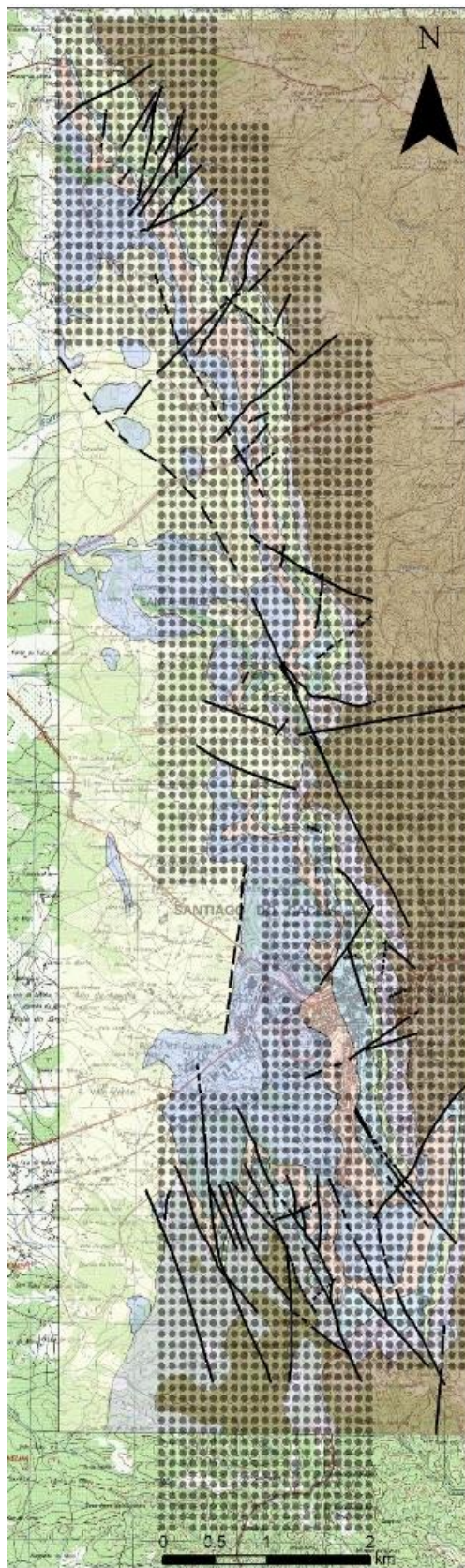


Figura XI. 4 – Malha de amostragem da campanha de geoquímica de solos realizada pelo SFM em Abril de 1976 e Abril de 1981, perfazendo um total de 3376 pontos de amostragem.

Tabela XI. 1 – Tabela resumo dos parâmetros aplicados no teste ao carácter multi fractal dos dados de geoquímica de solos.

Parâmetros Elementos	Área mínima	Número de áreas a usar	q mínimo	q máximo	Incremento
Cu	0.2	5	-8	4	0.1
Zn	0.2	5	-6	6	0.1

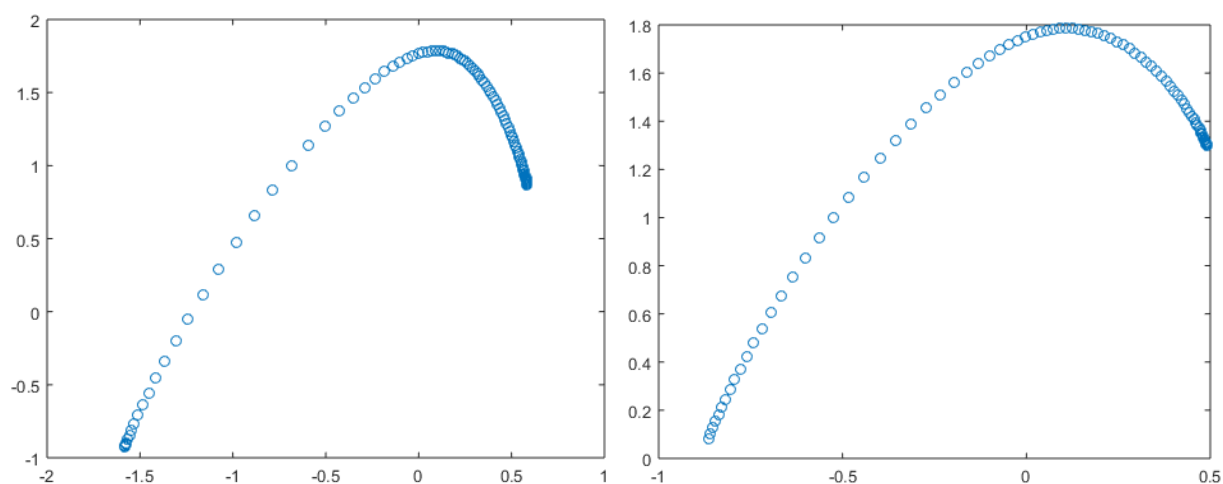


Figura XI. 5 – A – Espectro $a-f(a)$ para os valores de concentração em Cu nos solos da área de Santiago do Cacém; B – Espectro $a-f(a)$ para os valores de concentração em Zn nos solos da área de Santiago do Cacém

III - CONDIÇÕES ANALÍTICAS E ANÁLISES QUÍMICAS PONTUAIS

Filossilicatos	
Elemento	Padrões
Ca	Diopside
F	Fluorite
Si	Olivine
Rb	Cal-STD
Ti	Rutile
Na	Jadeite
Cl	Tugtupite
K	Sanidine
Cr	Chromium Oxide
Mg	Chlorite
Cs	Pollucite
Ba	Barite
Mn	Bustamite
Al	Almandine
Fe	Nickel Silicide

Carbonatos	
Elemento	Padrões
Ti	Rutile
Ba	Barite
Ca	Calcite
C	Calcite
Mg	Almandine
Na	Jadeite
Mn	Bustamite
Ce	Monazite
La	Monazite
Zn	Sphalerite
Fe	Almandine
Sr	Celestite

Sulfuretos	
Elemento	Padrões
Bi	Bismuth Selenide
Ga	Metallic Ga
Pb	Galena
Au	Au
Ag	Ag
Ge	Metallic Ge
Cd	Cd
Mo	Molybdenite
In	Metallic In
As	Galium Arsenide
Sn	Metallic Sn
S	Pyrite
Ni	Pentlandite
Se	Bismuth Selenide
Zn	Sphalerite
Fe	Pyrite
Sb	Stibnite
Mn	Bustamite
Co	Skutterudite
W	W
Te	Cal - STD
Cu	Cuprite

Fosfatos e Óxidos	
Elemento	Padrões
Ce	Monazite
F	Apatite
Nb	LiNbO3
V	V
Nd	REE 6
Na	Jadeite
S	Stibnite
Pb	Galena
Gd	REE 1
Mg	Pyrope
Cl	Tugtupite
Pr	Monazite
Dy	REE 4
As	Galium Arsenide
Pa	Cal - STD
Sm	REE 2
Yb	REE 2
Al	Almandine
Ca	Diopside
Eu	REE 1
Lu	REE 2
Si	Diopside
Ba	Benitoite
Th	Monazite
Ho	REE 4
Sr	Celestite
Ti	Benitoite
U	UO2
Ta	LiTaO3
Y	Zirconia
La	Monazite
K	Sanidine
Tb	REE 1
P	Apatite
Mn	Bustamite
Fe	Almandine
Hf	m -32
Zr	Zirconia
Tm	REE 1
Er	REE 4

Feldspatos		Sulfatos	
Elemento	Padrões	Elemento	Padrões
Mn	Bustamite	Al	Plagioclase
Ba	Benitoite	Ba	Barite
Ca	Diopside	Ca	Apatite
Al	Pyrope	Co	Skuterudite
Mg	Olivine	Cu	Cuprite
Na	Tugtupite	Fe	Pyrite
Ti	Rutile	Mg	Pyrope
Fe	Almandine	Si	Almandine
K	Sanidine	S	Sphalerite
Si	Sanidine	Sr	Celestite
		Th	Monazite
		Ti	Rutile

Figura XI. 6 - Padrões analíticos da microsonda electrónica utilizados nas análises químicas pontuais.

PIRITE

Tabela XI. 2 – Análises químicas pontuais da Py DP

	Santiago-stc12_b3_Py			
	1	2	3	5
Mo6+	0,025	0,093	0,037	0,046
Sn4+	0,079	0,005	0	0
Ge4+	0	0,011	0	0
In3+	0	0,021	0,03	0,018
Pb2+	0	0,039	0,052	0,024
Cd2+	0,03	0,035	0	0
Zn2+	0	0	0,046	0,019
Cu2+	0	0	0	0
Ni2+	0,047	0	0	0,036
Co2+	0,026	0,003	0,03	0,017
Fe2+	45,568	46,137	45,762	45,816
Mn2+	0,032	0,003	0	0,025
Au+	0	0	0	0,065
Ag+	0	0	0,004	0,027
Te-	0	0,007	0,053	0,035
Sb-	0,019	0,041	0	0
Se-	0	0,039	0	0
As-	0,056	0	0,039	0,001
S-	53,133	53,226	53,312	51,962
Total	99,015	99,66	99,365	98,091

Tabela XI. 4 – Análises químicas pontuais da Py FS

	Santiago-i1_1a_b5_py	
	1	2
Mo6+	0,029	0,032
Sn4+	0	0
Ge4+	0	0
In3+	0,009	0,023
Pb2+	0	0,036
Cd2+	0	0
Zn2+	0,001	0
Cu2+	0,839	1,007
Ni2+	0	0
Co2+	0,015	0,039
Fe2+	45,781	45,501
Mn2+	0	0,005
Au+	0,033	0
Ag+	0	0,059
Te-	0	0,005
Sb-	0,037	0,027
Se-	0	0,007
As-	0,102	0,228
S-	53,195	53,283
Total	100,041	100,252

Tabela XI. 3 - Análises químicas pontuais da Py FS (Continuação)

	Santiago-i2_b3_py			
	1	2	3	4
Mo6+	0,02	0,022	0,061	0,032
Sn4+	0	0	0,023	0
Ge4+	0	0,004	0	0
In3+	0	0	0	0,028
Pb2+	0	0	0,023	0,002
Cd2+	0	0	0	0,013
Zn2+	0,079	0	0	0,066
Cu2+	1,222	1,304	1,651	1,358
Ni2+	0	0,033	0,041	0
Co2+	0	0	0,025	0,02
Fe2+	45,552	45,408	44,98	45,36
Mn2+	0	0,025	0,041	0,009
Au+	0	0,046	0	0
Ag+	0	0,012	0	0
Te-	0	0	0	0,031
Sb-	0,017	0	0,019	0,009
Se-	0	0	0,014	0
As-	0,293	0,197	0,323	0,167
S-	53,073	53,08	53,187	53,111
Total	100,256	100,131	100,388	100,206

Tabela XI. 5 - Análises químicas pontuais da Py FS (Continuação)

	Santiago-i2_b2_py										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mo6+	0,012	0	0,075	0,043	0,025	0	0,067	0,035	0	0,029	0,041
Sn4+	0,057	0,001	0	0,024	0	0,001	0	0	0	0	0
Ge4+	0,006	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
In3+	0	0,066	0	0	0,027	0,026	0,028	0	0	0	0,035
Pb2+	0,021	0,016	0	0	0	0	0	0	0	0,042	0
Cd2+	0,076	0,022	0	0,015	0,031	0	0	0,01	0,015	0,022	0
Zn2+	0	0	0	0,03	0	0,03	0,034	0,153	0	0,007	0,094
Cu2+	1,705	1,164	1,859	1,506	2,011	1,308	1,427	2,577	1,465	2,329	2,117
Ni2+	0	0	0	0,011	0,013	0	0,045	0,024	0	0	0
Co2+	0,008	0,004	0,034	0,01	0,019	0,028	0,007	0,015	0,056	0,012	0,021
Fe2+	45,302	45,712	45,607	45,694	45,457	45,48	45,606	44,742	45,512	45,206	45,109
Mn2+	0	0,025	0	0	0,011	0,012	0	0	0,015	0,003	0
Au+	0	0	0,01	0,009	0	0,049	0	0,038	0	0,018	0,015
Ag+	0,044	0	0,012	0,002	0	0	0,046	0	0,024	0,028	0
Te-	0	0	0,041	0	0	0	0	0	0,04	0,037	0
Sb-	0,037	0	0	0,006	0,019	0,023	0,076	0,024	0,013	0	0,031
Se-	0	0,014	0	0	0	0,017	0	0	0	0,003	0
As-	0,792	0,567	0,335	0,312	0,132	0,148	0,585	1,792	1,141	0,547	0,868
S-	52,795	53,242	53,582	53,121	53,363	53,333	53,313	52,2	52,803	53,111	52,973
Total	100,855	100,833	101,555	100,783	101,108	100,455	101,234	101,61	101,084	101,394	101,304

MARCASSITE

Tabela XI. 6 - Análises químicas pontuais de Mrc

	Santiago-stc12_b2_marca								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mo6+	0,009	0,068	0,014	0,064	0,024	0,052	0,061	0,041	0,046
Sn4+	0	0,018	0	0	0	0,005	0	0,019	0
Ge4+	0	0	0	0	0	0,029	0	0	0
In3+	0,016	0,045	0,055	0	0,024	0,067	0,013	0,006	0,02
Pb2+	0,435	0,167	0,146	0,117	0,012	0,09	0,039	0,134	0,135
Cd2+	0,04	0	0,009	0,002	0,016	0	0,005	0	0,008
Zn2+	0,094	0	0,061	0,058	0	0,051	0,054	0,042	0
Cu2+	0,304	0,392	0,396	0,178	0,312	0,211	0,377	0,282	0,308
Ni2+	0,027	0,027	0	0	0,016	0,038	0,029	0	0
Co2+	0,026	0,004	0,028	0,01	0,006	0,047	0,014	0	0,042
Fe2+	45,941	46,056	45,995	46,201	46,168	46,444	46,133	45,993	45,74
Mn2+	0,008	0,009	0,018	0,025	0	0	0,006	0	0
Au+	0,009	0	0	0	0,035	0,063	0,057	0	0,042
Ag+	0,039	0,007	0	0,009	0,01	0	0,016	0	0,033
Te-	0	0,018	0,004	0	0,014	0,028	0,04	0	0
Sb-	0	0	0	0	0	0	0	0,021	0
Se-	0,008	0	0,01	0	0	0,039	0,011	0,031	0
As-	0,012	0,002	0	0	0	0	0	0,008	0
S-	53,466	53,803	53,736	53,433	53,806	53,624	53,39	53,476	53,558
Total	100,434	100,616	100,472	100,097	100,443	100,788	100,245	100,053	99,932

BORNITE

Tabela XI. 7 – Análises químicas pontuais de bn.

	Santiago-a11_1_bornite											
	12	13	14	15	16	17	20	21	22	23	24	25
As5+	0,005	0,036	0	0,019	0,019	0	0,012	0	0	0	0	0,007
Sn4+	0	0	0,031	0	0	0	0	0	0,014	0	0	0
Se4+	0	0	0	0	0	0,021	0,014	0	0	0	0,011	0,02
Ge4+	0	0	0	0	0	0	0	0,034	0	0	0	0
Bi3+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
In3+	0,024	0	0,036	0	0	0	0,01	0	0,041	0,042	0,053	0,03
Fe3+	10,625	10,642	9,957	10,393	10,423	9,999	10,217	9,304	10,032	10,802	10,689	10,378
Pb2+	0	0	0,002	0,104	0	0,098	0,033	0,022	0,039	0	0	0,046
Cd2+	0,002	0,019	0,03	0,039	0	0,039	0,027	0,005	0	0,029	0,019	0,026
Zn2+	0,04	0,007	0,054	0,035	0,04	0	0,071	0,102	0,133	0,02	0,169	0,149
Ni2+	0	0	0,003	0,011	0	0	0,061	0	0,032	0	0	0,023
Co2+	0	0,024	0,005	0	0	0,006	0	0,034	0,007	0,015	0,005	0,024
Mn2+	0	0,035	0,012	0	0,03	0,024	0,015	0,014	0	0,023	0	0
Au+	0	0,018	0	0	0	0	0	0,008	0	0	0	0
Ag+	0,008	0,017	0,015	0,009	0,034	0,012	0,027	0,033	0,008	0	0	0,021
Cu+	62,442	62,4	62,803	62,961	62,793	63,781	62,937	63,509	62,898	62,631	62,697	63,368
Sb2-	0	0,038	0	0	0	0,026	0	0,037	0,023	0,023	0,011	0,012
S2-	25,68	25,764	25,397	25,545	25,705	25,523	25,701	25,449	25,671	25,637	25,801	25,729
Total	98,826	99	98,345	99,116	99,044	99,529	99,125	98,551	98,898	99,222	99,455	99,833

Tabela XI. 9 - Análises químicas pontuais de bn (continuação)

	Santiago-a11_1_bornite							
	1	2	3	4	5	7	10	11
As5+	0,008	0,008	0,034	0,001	0,033	0,005	0	0
Sn4+	0,006	0,015	0,007	0	0	0,03	0,025	0
Se4+	0	0	0	0	0,027	0,014	0	0,009
Ge4+	0	0	0,018	0,012	0,022	0	0	0,009
Bi3+	0	0	0	0	0	0	0	0
In3+	0	0,042	0	0,041	0	0	0	0,016
Fe3+	10,368	10,529	10,436	10,761	10,68	10,028	10,543	10,676
Pb2+	0,017	0	0,02	0,05	0,056	0,047	0,057	0
Cd2+	0	0,007	0,007	0,005	0,028	0,031	0,01	0,042
Zn2+	0,108	0,034	0	0	0,105	0	0,062	0,054
Ni2+	0	0	0,026	0,021	0,006	0,006	0	0,035
Co2+	0	0	0,004	0	0,007	0,001	0	0,001
Mn2+	0,01	0,005	0	0	0	0,003	0	0
Au+	0	0,027	0,063	0,026	0	0	0	0
Ag+	0,045	0,039	0,007	0	0,087	0	0,015	0,031
Cu+	62,554	62,419	62,52	62,221	62,321	62,416	62,489	62,539
Sb2-	0	0,083	0	0,038	0	0,006	0	0,015
S2-	25,742	25,5	25,785	25,775	25,837	25,567	25,66	25,768
Total	98,858	98,708	98,927	98,951	99,209	98,154	98,861	99,195

Tabela XI. 8 - Análises químicas pontuais de bn (continuação)

	Santiago-a11_1r_bornite				
	1	2	3	4	6
As5+	0	0	0	0	0
Sn4+	0	0	0,055	0,04	0,047
Se4+	0	0	0,012	0,027	0,06
Ge4+	0	0	0	0	0
Bi3+	0	0	0	0	0
In3+	0,045	0,049	0,017	0,013	0,012
Fe3+	10,999	10,994	11,076	10,368	9,673
Pb2+	0,081	0,109	0,115	0,024	0,123
Cd2+	0	0	0	0,002	0,007
Zn2+	0	0,032	0,04	0,013	0,048
Ni2+	0	0,084	0,07	0	0
Co2+	0,019	0,031	0,03	0	0,004
Mn2+	0	0,02	0	0	0
Au+	0,003	0	0,028	0,018	0
Ag+	0,026	0,016	0,059	0,061	0,044
Cu+	62,646	62,645	62,934	63,075	64,38
Sb2-	0	0,033	0	0,012	0,043
S2-	26,116	26,171	26,108	25,969	25,405
Total	99,935	100,184	100,544	99,622	99,846

Tabela XI. 11 - Análises químicas pontuais de bn (continuação)

	Santiago-a11_2_bornite									
	1	2	3	11	12	14	17	18	19	20
As5+	0	0	0,035	0	0	0	0,018	0,005	0,003	0
Sn4+	0	0,048	0	0	0	0	0	0,022	0	0,017
Se4+	0,012	0	0,01	0,004	0,011	0	0	0	0,005	0,021
Ge4+	0,04	0	0	0,004	0	0	0	0	0	0
Bi3+	0,032	0	0	0	0	0	0	0,051	0	0
In3+	0,001	0	0,008	0,01	0,008	0	0	0	0	0
Fe3+	10,81	10,501	10,716	10,943	10,907	10,934	10,483	10,607	11,052	10,536
Pb2+	0	0	0,087	0,019	0	0	0,131	0,017	0,002	0
Cd2+	0,027	0,017	0,057	0,03	0,007	0,051	0	0	0	0,011
Zn2+	0,001	0,045	0,003	0,164	0,044	0,027	0,039	0,104	0,084	0
Ni2+	0	0,018	0,008	0,003	0	0,016	0	0,013	0	0
Co2+	0	0	0,016	0	0	0,008	0,026	0,021	0,017	0
Mn2+	0	0,009	0,02	0	0	0,011	0,029	0	0,034	0,021
Au+	0,032	0	0	0	0	0,002	0	0	0	0,026
Ag+	0,121	0,047	0,071	0,058	0,05	0,09	0,053	0,041	0,04	0,013
Cu+	62,12	62,973	62,391	62,202	62,061	61,847	62,358	62,653	62,145	62,327
Sb2-	0	0	0,008	0	0,014	0	0,014	0	0	0,011
S2-	25,879	25,974	25,979	25,761	25,856	25,86	25,69	26,017	26,029	25,833
Total	99,075	99,632	99,409	99,198	98,958	98,846	98,841	99,551	99,411	98,816

Tabela XI. 10 - Análises químicas pontuais de bn (continuação)

	Santiago-a16_2_b2_born
	3
As5+	0
Sn4+	0
Se4+	0
Ge4+	0
Bi3+	0
In3+	0,031
Fe3+	10,628
Pb2+	0,03
Cd2+	0
Zn2+	0,065
Ni2+	0
Co2+	0,059
Mn2+	0
Au+	0,012
Ag+	0,086
Cu+	62,727
Sb2-	0
S2-	25,92
Total	99,558

Tabela XI. 12 - Análises químicas pontuais de bn (continuação)

	Santiago-a16_1_b2_borni						
	1	2	3	4	5	6	7
As5+	0,002	0,019	0	0	0	0	0
Sn4+	0,011	0	0	0,032	0,031	0	0,033
Se4+	0	0	0,029	0,011	0	0,028	0,006
Ge4+	0,002	0	0	0	0	0	0
Bi3+	0,045	0	0	0	0	0,01	0
In3+	0	0	0,039	0	0,024	0,017	0,025
Fe3+	10,966	10,986	12,118	11,077	11,528	11,48	11,185
Pb2+	0,04	0,06	0,011	0,046	0	0,143	0,03
Cd2+	0	0	0,006	0,005	0	0	0,005
Zn2+	0,015	0	0	0	0,159	0,07	0,118
Ni2+	0	0,041	0	0,003	0,012	0	0
Co2+	0,008	0,006	0,007	0,021	0,017	0,019	0,003
Mn2+	0	0,012	0	0	0,015	0	0
Au+	0,051	0	0,013	0	0,007	0	0
Ag+	0,041	0,026	0,039	0,018	0,045	0,005	0,013
Cu+	61,964	62,128	61,583	62,15	61,855	62,211	62,171
Sb2-	0,033	0,014	0	0	0	0	0,004
S2-	25,545	25,689	25,761	25,818	25,689	25,696	25,694
Total	98,723	98,981	99,606	99,181	99,382	99,679	99,287

DJURLEITE

Tabela XI. 13 - Análises químicas pontuais de djurl.

	Santiago-a11_1r_sulf	
	15	16
Ag+	0,049	0,02
As5+	0,02	0
Au+	0	0
Bi3+	0	0
Cd2+	0,013	0,035
Co2+	0,011	0,005
Cu+	73,9056	74,0454
Cu2+	4,6734	4,7376
Fe2+	0,017	0,021
Ge4+	0,006	0
In3+	0	0
Mn2+	0	0,026
Ni2+	0,016	0
Pb2+	0	0,092
S2-	21,14	21,136
Sb2-	0	0,043
Se4+	0,012	0,003
Sn4+	0,058	0
Zn2+	0,066	0,032
Total	99,987	100,196

Tabela XI. 14 - Análises químicas pontuais de djurl (continuação)

	Paleosolo carbonatado			
	Santiago-a16_1_b2_sulfu			
	5	6	7	10
Ag+	0	0,018	0,057	0,03
As5+	0,01	0,038	0	0
Au+	0	0	0	0
Bi3+	0	0	0	0
Cd2+	0	0,001	0	0,051
Co2+	0,016	0,005	0	0,017
Cu+	74,8253	73,5695	73,1226	73,2189
Cu2+	3,7437	4,4225	4,7174	4,2991
Fe2+	0,04	0,055	0,057	0,103
Ge4+	0	0,073	0	0
In3+	0,044	0,001	0,016	0
Mn2+	0,017	0,005	0	0
Ni2+	0,045	0	0	0
Pb2+	0	0	0	0
S2-	20,93	20,999	20,961	20,814
Sb2-	0	0	0,017	0
Se4+	0,022	0	0,013	0
Sn4+	0	0	0	0
Zn2+	0,101	0,123	0,159	0,172
Total	99,794	99,31	99,12	98,705

Tabela XI. 15 - Análises químicas pontuais de djurl (continuação)

	Santiago-a16_2_b2_sulfu	
	21	22
Ag+	0,041	0,132
As5+	0	0
Au+	0	0
Bi3+	0	0
Cd2+	0,008	0,009
Co2+	0	0
Cu+	73,6212	73,6752
Cu2+	4,5898	4,6788
Fe2+	0,069	0,025
Ge4+	0	0
In3+	0	0
Mn2+	0,034	0,007
Ni2+	0	0
Pb2+	0,083	0,044
S2-	21,003	21,027
Sb2-	0	0,003
Se4+	0	0
Sn4+	0	0
Zn2+	0,065	0,064
Total	99,514	99,665

Tabela XI. 16 - Análises químicas pontuais de djurl (continuação)

	Santiago-i2_b2_calcocit			
	2	3	5	6
Ag+	0,042	0,024	0,062	0,003
As5+	0,011	0	0	0
Au+	0	0,014	0	0
Bi3+	0	0	0	0
Cd2+	0	0	0	0
Co2+	0	0,015	0,007	0
Cu+	73,3679	73,6855	73,5788	73,784
Cu2+	4,8291	4,6625	4,6322	4,378
Fe2+	0,005	0,019	0	0,219
Ge4+	0	0,03	0	0
In3+	0	0,036	0	0
Mn2+	0	0	0,011	0,032
Ni2+	0	0,003	0,012	0
Pb2+	0,103	0,081	0	0,01
S2-	21,021	21,042	20,996	20,984
Sb2-	0	0	0	0,016
Se4+	0,005	0	0,022	0
Sn4+	0,029	0	0	0
Zn2+	0,035	0,039	0,104	0,035
Total	99,448	99,651	99,425	99,461

Tabela XI. 17 - Análises químicas pontuais de djurl (continuação)

	Santiago-i2_b3_calcocit										
Ag+	0,060	0,022	0,052	0,050	0,071	0,051	0,001	0,111	0,046	0,022	0,121
As5+	0,010	0,000	0,000	0,018	0,000	0,005	0,000	0,023	0,009	0,016	0,004
Au+	0,000	0,000	0,069	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,000	0,006	0,000	0,024	0,023	0,011	0,017	0,000	0,060	0,046	0,000
Co2+	0,000	0,015	0,000	0,000	0,023	0,000	0,021	0,001	0,000	0,000	0,022
Cu+	74,393	74,080	74,447	74,305	74,332	74,150	76,593	74,876	74,536	74,863	74,537
Cu2+	4,460	4,793	4,496	4,378	4,508	4,818	2,027	4,338	4,707	4,028	4,710
Fe2+	0,037	0,085	0,026	0,247	0,046	0,027	0,029	0,080	0,014	0,042	0,026
Ge4+	0,001	0,000	0,000	0,005	0,008	0,000	0,006	0,014	0,000	0,000	0,002
In3+	0,000	0,030	0,020	0,000	0,000	0,003	0,001	0,016	0,021	0,000	0,000
Mn2+	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,001	0,010	0,011	0,000	0,000	0,000
Ni2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,034	0,000	0,000	0,017	0,027	0,000
Pb2+	0,089	0,014	0,000	0,125	0,104	0,000	0,000	0,001	0,092	0,000	0,000
S2-	21,166	21,212	21,195	21,167	21,164	21,239	20,450	21,283	21,333	21,050	21,257
Sb2-	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,017	0,039	0,000	0,000	0,001	0,000
Se4+	0,055	0,000	0,000	0,000	0,060	0,000	0,000	0,008	0,000	0,001	0,000
Sn4+	0,000	0,004	0,009	0,002	0,014	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,045
Zn2+	0,094	0,059	0,208	0,022	0,000	0,107	0,140	0,170	0,159	0,115	0,000
Total	100,365	100,350	100,522	100,343	100,353	100,463	99,334	100,932	100,995	100,215	100,723

Tabela XI. 18 - Análises químicas pontuais de djurl (continuação)

	Santiago-i2_b3_calcocit								
	4	6	7	8	9				
Ag+	0,041	0,021	0,041	0	0	0,106	0,089	0,046	0,102
As5+	0,005	0,029	0	0	0,036	0,000	0,000	0,000	0,000
Au+	0,008	0	0	0,02	0,054	0,000	0,040	0,000	0,065
Bi3+	0	0	0	0	0,006	0,000	0,000	0,016	0,000
Cd2+	0	0	0	0	0	0,019	0,020	0,034	0,030
Co2+	0,012	0,006	0	0	0	0,024	0,000	0,000	0,000
Cu+	73,0772	74,0339	75,2042	75,017	74,6532	74,695	74,555	74,395	74,328
Cu2+	4,7018	3,7721	2,9068	3,161	3,3318	3,587	4,508	4,469	4,473
Fe2+	0	0,002	0,007	0,027	0	0,685	0,056	0,212	0,058
Ge4+	0	0	0,034	0	0	0,000	0,000	0,021	0,000
In3+	0	0,055	0,013	0,028	0	0,035	0,000	0,008	0,020
Mn2+	0,008	0	0,005	0	0,01	0,000	0,000	0,028	0,000
Ni2+	0,002	0	0	0,023	0	0,000	0,000	0,000	0,014
Pb2+	0	0	0,063	0,06	0	0,023	0,000	0,001	0,019
S2-	20,839	20,689	20,527	20,616	20,663	21,107	21,223	21,243	21,128
Sb2-	0	0,031	0	0	0,011	0,056	0,023	0,000	0,000
Se4+	0	0,002	0	0	0	0,000	0,031	0,019	0,000
Sn4+	0	0	0,024	0	0,033	0,038	0,050	0,000	0,000
Zn2+	0,01	0,106	0,031	0,089	0,167	0,000	0,077	0,046	0,076
Total	98,704	98,747	98,856	99,041	98,965	100,375	100,672	100,538	100,312

DIGENITE

Tabela XI. 19 - Análises químicas pontuais de dg

	Paleosolo carbonatado											
	Santiago-a11_1r_sulf											
	1	2	3	4	6	9	10	11	12	17	18	19
Ag+	0,000	0,019	0,007	0,014	0,016	0,000	0,006	0,039	0,000	0,061	0,052	0,010
As5+	0,000	0,000	0,024	0,000	0,012	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,010	0,001
Au+	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,041	0,000
Bi3+	0,029	0,000	0,048	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,032	0,000	0,000	0,013
Cd2+	0,000	0,000	0,057	0,000	0,011	0,000	0,000	0,010	0,042	0,000	0,003	0,000
Co2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,008	0,000	0,012	0,000	0,000	0,009	0,025
Cu+	71,034	70,141	70,554	71,243	72,133	71,608	70,137	70,524	70,634	70,192	70,338	70,359
Cu2+	6,127	6,844	6,293	6,046	6,069	6,024	6,839	6,419	6,572	7,649	7,494	7,509
Fe2+	0,033	0,025	0,019	0,000	0,000	0,000	0,012	0,007	0,032	0,179	0,198	0,078
Ge4+	0,002	0,000	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
In3+	0,000	0,005	0,016	0,022	0,059	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,021	0,041
Mn2+	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,018	0,042	0,012
Ni2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,003	0,000	0,001	0,020	0,000
Pb2+	0,000	0,000	0,009	0,043	0,000	0,000	0,000	0,155	0,000	0,050	0,001	0,000
S2-	21,119	21,237	21,057	21,100	21,331	21,142	21,185	21,158	21,242	21,723	21,757	21,661
Sb2-	0,000	0,000	0,000	0,042	0,000	0,008	0,028	0,026	0,000	0,000	0,062	0,046
Se4+	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,017	0,017	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn4+	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,016	0,000	0,016	0,007
Zn2+	0,146	0,129	0,003	0,138	0,000	0,000	0,050	0,120	0,110	0,047	0,105	0,084
Total	98,502	98,408	98,095	98,652	99,665	98,843	98,274	98,502	98,691	99,925	100,169	99,845

Tabela XI. 20 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-a11_2_calcocit
	3
Ag+	0,028
As5+	0,001
Au+	0,000
Bi3+	0,000
Cd2+	0,000
Co2+	0,003
Cu+	72,579
Cu2+	6,131
Fe2+	0,024
Ge4+	0,000
In3+	0,000
Mn2+	0,000
Ni2+	0,007
Pb2+	0,000
S2-	21,455
Sb2-	0,027
Se4+	0,000
Sn4+	0,000
Zn2+	0,066
Total	100,321

Tabela XI. 21 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-a11_2_sulf							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag+	0,153	0,146	0,031	0,111	0,133	0,053	0,108	0,056
As5+	0,014	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Au+	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,032	0,000
Cd2+	0,057	0,000	0,037	0,000	0,000	0,009	0,022	0,053
Co2+	0,001	0,015	0,005	0,006	0,002	0,000	0,000	0,009
Cu+	70,535	69,420	69,903	70,177	69,269	71,263	70,105	70,038
Cu2+	6,799	7,638	7,095	7,232	7,870	6,216	7,165	7,048
Fe2+	0,418	0,426	0,261	0,164	0,228	0,438	0,314	0,228
Ge4+	0,000	0,000	0,060	0,000	0,000	0,042	0,000	0,026
In3+	0,033	0,014	0,024	0,017	0,036	0,059	0,008	0,036
Mn2+	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,014	0,008
Ni2+	0,053	0,005	0,000	0,068	0,040	0,000	0,029	0,012
Pb2+	0,000	0,022	0,009	0,079	0,000	0,000	0,087	0,033
S2-	21,668	21,704	21,512	21,583	21,700	21,519	21,540	21,494
Sb2-	0,018	0,000	0,001	0,000	0,023	0,009	0,058	0,000
Se4+	0,041	0,000	0,000	0,009	0,040	0,014	0,000	0,000
Sn4+	0,000	0,010	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
Zn2+	0,154	0,085	0,112	0,101	0,074	0,143	0,000	0,110
Total	99,944	99,509	99,065	99,548	99,417	99,765	99,502	99,150

Tabela XI. 22 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-a11_2_sulf								
	9	10	11	12	13	14	15	22	23
Ag+	0,091	0,063	0,112	0,151	0,079	0,099	0,089	0,072	0,071
As5+	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,054	0,000	0,000
Au+	0,005	0,040	0,044	0,028	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,071	0,000	0,000	0,000	0,000	0,152
Cd2+	0,030	0,037	0,000	0,063	0,037	0,008	0,020	0,004	0,000
Co2+	0,002	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,017	0,002	0,000
Cu+	69,225	70,345	70,733	70,433	69,412	69,704	70,522	68,372	66,051
Cu2+	7,999	6,986	6,826	7,093	7,482	7,089	6,742	8,859	10,606
Fe2+	0,219	0,176	0,241	0,242	0,357	0,603	0,400	0,153	0,184
Ge4+	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,037	0,002	0,000	0,000
In3+	0,034	0,061	0,038	0,031	0,000	0,000	0,037	0,000	0,020
Mn2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,041	0,020
Ni2+	0,016	0,035	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb2+	0,016	0,000	0,076	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050
S2-	21,675	21,554	21,586	21,597	21,552	21,614	21,584	21,904	22,230
Sb2-	0,040	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000
Se4+	0,000	0,014	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn4+	0,017	0,004	0,033	0,000	0,000	0,000	0,075	0,000	0,000
Zn2+	0,000	0,179	0,155	0,064	0,066	0,112	0,046	0,117	0,071
Total	99,369	99,504	99,865	99,851	98,990	99,266	99,613	99,545	99,455

Tabela XI. 23 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-i1_1a_b1_calco
	2
Ag+	0,010
As5+	0,001
Au+	0,069
Bi3+	0,000
Cd2+	0,000
Co2+	0,012
Cu+	71,593
Cu2+	6,601
Fe2+	0,000
Ge4+	0,000
In3+	0,045
Mn2+	0,015
Ni2+	0,000
Pb2+	0,015
S2-	21,439
Sb2-	0,000
Se4+	0,001
Sn4+	0,000
Zn2+	0,000
Total	99,801

Tabela XI. 24 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-a16_1_b2_sulfu			
	2	4	11	12
Ag+	0,058	0,033	0,063	0,013
As5+	0,023	0,023	0,010	0,023
Au+	0,000	0,004	0,000	0,004
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,008	0,056	0,000	0,000
Co2+	0,005	0,000	0,001	0,000
Cu+	72,241	72,321	71,329	71,831
Cu2+	5,788	5,697	5,794	5,714
Fe2+	0,123	0,123	0,146	0,089
Ge4+	0,000	0,000	0,010	0,000
In3+	0,045	0,000	0,029	0,019
Mn2+	0,000	0,000	0,013	0,003
Ni2+	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb2+	0,000	0,093	0,000	0,053
S2-	21,258	21,276	21,060	21,148
Sb2-	0,063	0,000	0,000	0,000
Se4+	0,000	0,000	0,009	0,014
Sn4+	0,000	0,011	0,000	0,035
Zn2+	0,000	0,037	0,000	0,032
Total	99,612	99,674	98,464	98,978

Tabela XI. 25 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	2	3	4
Ag+	0,091	0,045	0,039
As5+	0,000	0,020	0,000
Au+	0,000	0,000	0,000
Bi3+	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,009	0,000	0,000
Co2+	0,000	0,063	0,043
Cu+	68,475	69,332	69,219
Cu2+	8,409	7,915	8,209
Fe2+	0,128	0,061	0,090
Ge4+	0,001	0,000	0,000
In3+	0,000	0,023	0,047
Mn2+	0,008	0,000	0,015
Ni2+	0,000	0,017	0,000
Pb2+	0,008	0,042	0,000
S2-	21,672	21,665	21,719
Sb2-	0,000	0,010	0,096
Se4+	0,001	0,001	0,014
Sn4+	0,100	0,000	0,000
Zn2+	0,004	0,118	0,036
Total	98,905	99,312	99,527

Tabela XI. 26 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	1	2	3	4
Ag+	0,046	0,000	0,008	0,048
As5+	0,000	0,000	0,000	0,000
Au+	0,000	0,000	0,005	0,000
Bi3+	0,000	0,000	0,052	0,000
Cd2+	0,000	0,010	0,021	0,000
Co2+	0,006	0,001	0,027	0,000
Cu+	68,514	68,647	70,385	70,507
Cu2+	9,324	9,185	7,708	7,666
Fe2+	0,024	0,000	0,000	0,000
Ge4+	0,000	0,036	0,000	0,002
In3+	0,032	0,030	0,066	0,003
Mn2+	0,000	0,016	0,013	0,000
Ni2+	0,000	0,034	0,000	0,044
Pb2+	0,000	0,010	0,030	0,035
S2-	22,070	22,076	21,734	21,774
Sb2-	0,005	0,000	0,000	0,029
Se4+	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn4+	0,000	0,000	0,023	0,026
Zn2+	0,089	0,091	0,000	0,145
Total	100,109	100,136	100,072	100,279

Tabela XI. 27 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-i1_1a_b2_calco					
	2	7	8	11	13	16
Ag+	0,022	0,045	0,028	0,028	0,037	0,047
As5+	0,034	0,016	0,000	0,001	0,033	0,000
Au+	0,000	0,000	0,004	0,015	0,000	0,000
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,022	0,022	0,000	0,001	0,000	0,035
Co2+	0,000	0,011	0,020	0,000	0,000	0,000
Cu+	72,377	72,617	72,118	72,255	72,403	72,317
Cu2+	5,906	5,888	6,239	6,084	5,644	5,894
Fe2+	0,000	0,000	0,009	0,000	0,012	0,051
Ge4+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,051	0,000
In3+	0,000	0,000	0,055	0,019	0,000	0,000
Mn2+	0,006	0,002	0,000	0,000	0,002	0,000
Ni2+	0,000	0,000	0,000	0,058	0,000	0,020
Pb2+	0,000	0,053	0,042	0,009	0,034	0,000
S2-	21,324	21,412	21,445	21,367	21,280	21,317
Sb2-	0,048	0,000	0,000	0,000	0,020	0,015
Se4+	0,019	0,015	0,012	0,009	0,009	0,000
Sn4+	0,015	0,000	0,013	0,000	0,000	0,044
Zn2+	0,047	0,127	0,071	0,025	0,130	0,042
Total	99,820	100,208	100,056	99,871	99,655	99,782

Tabela XI. 28 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-i1_1a_b3_calco
	1
Ag+	0,043
As5+	0,000
Au+	0,000
Bi3+	0,000
Cd2+	0,039
Co2+	0,000
Cu+	72,077
Cu2+	5,954
Fe2+	0,123
Ge4+	0,000
In3+	0,005
Mn2+	0,042
Ni2+	0,000
Pb2+	0,057
S2-	21,329
Sb2-	0,000
Se4+	0,020
Sn4+	0,000
Zn2+	0,000
Total	99,689

Tabela XI. 29 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-i2_b3_calcocit	
	3	5
Ag+	0,068	0,025
As5+	0,000	0,000
Au+	0,034	0,026
Bi3+	0,000	0,000
Cd2+	0,017	0,000
Co2+	0,000	0,000
Cu+	71,488	71,687
Cu2+	5,893	5,819
Fe2+	0,035	0,000
Ge4+	0,000	0,003
In3+	0,000	0,010
Mn2+	0,000	0,000
Ni2+	0,000	0,062
Pb2+	0,024	0,091
S2-	21,074	21,120
Sb2-	0,000	0,000
Se4+	0,005	0,000
Sn4+	0,000	0,000
Zn2+	0,038	0,075
Total	98,676	98,918

Tabela XI. 30 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-i1_1a_b3_dignt							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag+	0,030	0,084	0,054	0,006	0,045	0,044	0,058	0,077
As5+	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	0,033	0,000	0,000
Au+	0,017	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,017	0,078
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,000	0,000	0,005	0,003	0,000	0,046	0,000	0,000
Co2+	0,000	0,000	0,003	0,000	0,010	0,006	0,006	0,000
Cu+	70,567	71,569	70,977	70,593	71,583	71,709	71,175	71,273
Cu2+	7,265	6,665	7,046	7,239	6,289	6,392	6,618	6,698
Fe2+	0,013	0,015	0,074	0,072	0,111	0,069	0,027	0,047
Ge4+	0,000	0,000	0,000	0,015	0,008	0,000	0,000	0,041
In3+	0,004	0,020	0,012	0,014	0,040	0,039	0,000	0,000
Mn2+	0,019	0,000	0,000	0,000	0,035	0,000	0,000	0,000
Ni2+	0,021	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008
Pb2+	0,000	0,060	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S2-	21,550	21,568	21,548	21,543	21,461	21,517	21,391	21,469
Sb2-	0,000	0,000	0,035	0,000	0,012	0,000	0,011	0,021
Se4+	0,052	0,033	0,000	0,000	0,000	0,024	0,019	0,001
Sn4+	0,001	0,000	0,008	0,032	0,000	0,003	0,010	0,043
Zn2+	0,000	0,129	0,034	0,000	0,225	0,131	0,097	0,007
Total	99,539	100,161	99,829	99,522	99,819	100,013	99,429	99,763

Tabela XI. 31 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-i2_b5_calcocit
	4
Ag+	0,022
As5+	0,000
Au+	0,000
Bi3+	0,000
Cd2+	0,000
Co2+	0,006
Cu+	71,911
Cu2+	5,456
Fe2+	0,374
Ge4+	0,000
In3+	0,000
Mn2+	0,000
Ni2+	0,000
Pb2+	0,000
S2-	21,196
Sb2-	0,007
Se4+	0,000
Sn4+	0,051
Zn2+	0,108
Total	99,131

Tabela XI. 32 - Análises químicas pontuais de dg (continuação)

	Santiago-i2_b6_djurleit													
	1	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	15	16
Ag+	0,036	0,034	0,028	0,088	0,013	0,045	0,083	0,000	0,038	0,011	0,022	0,094	0,077	0,000
As5+	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,021	0,013	0,000	0,000
Au+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,015	0,000
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,023	0,006	0,026	0,000	0,006	0,003	0,005
Co2+	0,029	0,004	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,031	0,000	0,019	0,014
Cu+	66,852	67,717	68,553	70,801	70,873	71,412	71,002	71,819	71,988	72,347	71,748	66,963	66,333	69,366
Cu2+	10,262	9,504	8,511	7,078	6,905	6,608	6,752	5,789	6,192	5,865	6,431	10,295	10,922	8,335
Fe2+	0,029	0,000	0,031	0,000	0,007	0,005	0,008	0,057	0,000	0,008	0,000	0,010	0,000	0,016
Ge4+	0,000	0,001	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,005
In3+	0,000	0,042	0,005	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,004	0,009	0,000	0,000	0,000	0,040
Mn2+	0,010	0,000	0,020	0,015	0,024	0,006	0,033	0,012	0,000	0,000	0,017	0,000	0,010	0,004
Ni2+	0,009	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000
Pb2+	0,088	0,114	0,012	0,000	0,000	0,000	0,128	0,000	0,000	0,038	0,000	0,068	0,055	0,044
S2-	22,142	21,949	21,708	21,493	21,390	21,377	21,412	21,136	21,370	21,289	21,464	22,148	22,292	21,820
Sb2-	0,000	0,000	0,000	0,016	0,021	0,011	0,000	0,000	0,057	0,000	0,000	0,013	0,023	0,000
Se4+	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,015	0,000	0,000	0,008	0,000
Sn4+	0,033	0,004	0,055	0,013	0,000	0,016	0,039	0,033	0,008	0,000	0,009	0,007	0,000	0,000
Zn2+	0,035	0,047	0,047	0,025	0,000	0,000	0,029	0,041	0,144	0,060	0,102	0,023	0,000	0,132
Total	99,525	99,416	99,004	99,560	99,252	99,496	99,487	98,924	99,833	99,679	99,856	99,653	99,769	99,781

SPIONKOPITE

Tabela XI. 33 - Análises químicas pontuais de spk.

—	Santiago-i2_b6_covelite	
—	12	18
Ag+	0,087	0,021
As5+	0	0,004
Co2+	0,007	0
Cu2+	71,918	72,686
Fe3+	0	0,024
Ge4+	0,003	0,009
In3+	0,001	0,009
Mn2+	0,002	0,017
Ni2+	0,009	0,014
Pb2+	0	0,086
S6+	26,472	25,95
Sb3+	0,019	0
Se4+	0,021	0,024
Zn2+	0,122	0
Total	98,661	98,844

YARROWITE

Tabela XI. 34 - Análises químicas pontuais de Ya

Santiago-a11_1r_covelit			Santiago-a16_2_b2_sulfu		Santiago-a11_2_covelite			
—	4	5	—	9	—	2	3	4
Ag+	0,085	0,009	Ag+	0,075	Ag+	0,125	0,112	0,071
As5+	0,000	0,000	As5+	0,000	As5+	0,000	0,001	0,024
Au+	0,000	0,026	Au+	0,000	Au+	0,037	0,008	0,000
Bi3+	0,000	0,000	Bi3+	0,000	Bi3+	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,000	0,000	Cd2+	0,000	Cd2+	0,021	0,031	0,005
Co2+	0,022	0,000	Co2+	0,000	Co2+	0,000	0,000	0,000
Cu2+	68,471	67,249	Cu2+	68,722	Cu2+	68,975	68,855	68,364
Fe3+	0,251	0,375	Fe3+	0,030	Fe3+	0,048	0,036	0,040
Ge4+	0,000	0,000	Ge4+	0,015	Ge4+	0,000	0,000	0,002
In3+	0,000	0,003	In3+	0,035	In3+	0,000	0,030	0,000
Mn2+	0,020	0,000	Mn2+	0,000	Mn2+	0,050	0,000	0,000
Ni2+	0,000	0,000	Ni2+	0,000	Ni2+	0,000	0,037	0,000
Pb2+	0,000	0,103	Pb2+	0,019	Pb2+	0,004	0,045	0,000
S6+	29,868	30,813	S6+	30,374	S6+	30,014	30,210	30,518
Sb3+	0,000	0,000	Sb3+	0,000	Sb3+	0,000	0,000	0,013
Se4+	0,000	0,000	Se4+	0,018	Se4+	0,000	0,005	0,000
Sn4+	0,000	0,009	Sn4+	0,000	Sn4+	0,030	0,000	0,004
Zn2+	0,000	0,068	Zn2+	0,160	Zn2+	0,021	0,028	0,032
Total	98,724	98,655	Total	99,448	Total	99,325	99,414	99,113

Tabela XI. 35 - Análises químicas pontuais de Ya (continuação)

	Santiago-i1_1a_b1_covel		Santiago-i2_b6_covelite						
	1		3	4	7	14	17	19	20
Ag+	0,045	Ag+	0,117	0,205	0,158	0,066	0,100	0,086	0,090
As5+	0,013	As5+	0,000	0,000	0,028	0,055	0,002	0,012	0,000
Au+	0,017	Au+	0,057	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010
Bi3+	0,000	Bi3+	0,031	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,000	Cd2+	0,000	0,000	0,000	0,023	0,023	0,039	0,000
Co2+	0,000	Co2+	0,007	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000
Cu2+	68,984	Cu2+	67,735	67,896	67,381	68,364	68,630	68,036	68,156
Fe3+	0,029	Fe3+	0,031	0,000	0,041	0,004	0,000	0,017	0,043
Ge4+	0,000	Ge4+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000
In3+	0,045	In3+	0,012	0,043	0,006	0,000	0,036	0,000	0,000
Mn2+	0,021	Mn2+	0,005	0,039	0,015	0,011	0,012	0,023	0,000
Ni2+	0,000	Ni2+	0,000	0,035	0,008	0,000	0,042	0,000	0,002
Pb2+	0,072	Pb2+	0,013	0,045	0,000	0,045	0,081	0,084	0,028
S6+	31,145	S6+	30,934	30,699	31,060	30,442	29,877	30,720	30,014
Sb3+	0,003	Sb3+	0,005	0,039	0,023	0,000	0,019	0,001	0,000
Se4+	0,000	Se4+	0,013	0,005	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn4+	0,000	Sn4+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Zn2+	0,079	Zn2+	0,000	0,000	0,073	0,046	0,000	0,217	0,108
Total	100,453	Total	98,960	99,006	98,818	99,056	98,832	99,235	98,451

CU₄S₃Tabela XI. 36 - Análises químicas pontuais de Cu₄S₃

	Santiago-a11_2_covelite		Santiago-a11_2_sulf		
	7		16	17	18
Ag+	0,107	Ag+	0,270	0,205	0,234
As5+	0,000	As5+	0,014	0,000	0,000
Au+	0,000	Au+	0,010	0,000	0,032
Bi3+	0,000	Bi3+	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,033	Cd2+	0,000	0,064	0,000
Co2+	0,000	Co2+	0,013	0,000	0,000
Cu2+	71,111	Cu2+	71,702	71,716	71,916
Fe3+	0,054	Fe3+	0,020	0,000	0,009
Ga3+	0,000	Ga3+	0,000	0,000	0,014
Ge4+	0,000	Ge4+	0,000	0,000	0,006
In3+	0,000	In3+	0,010	0,003	0,000
Mn2+	0,000	Mn2+	0,002	0,000	0,000
Mo6+	0,053	Mo6+	0,051	0,055	0,014
Ni2+	0,000	Ni2+	0,008	0,024	0,000
Pb2+	0,020	Pb2+	0,110	0,032	0,021
S6+	28,389	S6+	27,462	27,373	27,275
Sb3+	0,007	Sb3+	0,000	0,000	0,000
Se4+	0,000	Se4+	0,009	0,000	0,011
Sn4+	0,000	Sn4+	0,069	0,000	0,005
Te4+	0,000	Te4+	0,010	0,000	0,000
Zn2+	0,057	Zn2+	0,012	0,070	0,078
Total	99,831	Total	99,772	99,542	99,615

Tabela XI. 37 - Análises químicas pontuais de Cu₄S₃ (continuação)

	Santiago-a16_2_b2_sulfu							
	5	6	7	8	10	12	14	18
Ag+	0,061	0,110	0,069	0,064	0,132	0,113	0,105	0,053
As5+	0,000	0,008	0,000	0,027	0,000	0,000	0,000	0,033
Au+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd2+	0,000	0,000	0,000	0,028	0,018	0,018	0,000	0,026
Co2+	0,020	0,016	0,000	0,000	0,017	0,024	0,014	0,391
Cu2+	71,732	71,229	70,336	71,837	68,633	71,020	70,860	70,218
Fe3+	0,051	0,048	0,086	0,125	0,018	0,000	0,026	0,052
Ga3+	0,000	0,037	0,000	0,000	0,061	0,013	0,000	0,000
Ge4+	0,000	0,003	0,029	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000
In3+	0,000	0,068	0,031	0,022	0,019	0,000	0,031	0,014
Mn2+	0,007	0,033	0,007	0,000	0,011	0,000	0,023	0,021
Mo6+	0,053	0,022	0,000	0,072	0,049	0,019	0,049	0,067
Ni2+	0,000	0,023	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,083
Pb2+	0,023	0,000	0,000	0,163	0,010	0,078	0,000	0,000
S6+	27,519	27,649	26,942	27,731	27,808	28,136	27,982	26,669
Sb3+	0,004	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,066	0,001
Se4+	0,001	0,019	0,013	0,011	0,000	0,018	0,000	0,000
Sn4+	0,021	0,000	0,000	0,045	0,007	0,000	0,000	0,018
Te4+	0,049	0,000	0,000	0,007	0,005	0,000	0,000	0,000
Zn2+	0,017	0,000	0,071	0,076	0,099	0,000	0,113	0,015
Total	99,558	99,287	97,584	100,234	96,887	99,453	99,269	97,661

Tabela XI. 38 - Análises químicas pontuais de Cu₄S₃ (continuação)

	Santiago-i1_1a_b1_covel	Santiago-i2_b6_covelite
	2	16
Ag+	0,059	0,033
As5+	0,023	0,006
Au+	0,035	0,000
Bi3+	0,000	0,000
Cd2+	0,007	0,000
Co2+	0,014	0,013
Cu2+	71,630	70,438
Fe3+	0,023	0,023
Ga3+	0,000	0,000
Ge4+	0,022	0,000
In3+	0,000	0,000
Mn2+	0,034	0,000
Mo6+	0,042	0,059
Ni2+	0,000	0,000
Pb2+	0,090	0,058
S6+	28,000	28,168
Sb3+	0,000	0,000
Se4+	0,009	0,010
Sn4+	0,000	0,000
Te4+	0,000	0,041
Zn2+	0,036	0,117
Total	100,024	98,966

COVELITE

Tabela XI. 39 - Análises químicas pontuais de Cv

—	Santiago-a11_1_covelite	
	1	2
Ag+	0,069	0,059
As5+	0,000	0,000
Au+	0,011	0,026
Bi3+	0,000	0,000
Cd2+	0,019	0,026
Co2+	0,007	0,026
Cu2+	64,989	65,620
Fe2+	0,000	0,021
Ga3+	0,000	0,000
Ge4+	0,009	0,000
In3+	0,000	0,000
Mn2+	0,003	0,000
Mo6+	0,000	0,000
Ni2+	0,015	0,039
Pb2+	0,002	0,000
S2-	32,285	31,803
Sb2-	0,021	0,000
Se2-	0,001	0,000
Sn4+	0,000	0,000
Te2-	0,000	0,044
Zn2+	0,000	0,100
Total	97,431	97,764

	Santiago-a11_1r_covelit						
	1	2	3	6	7	8	9
Ag+	0,057	0,043	0,083	0,085	0,041	0,096	0,128
As5+	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Au+	0,010	0,024	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003
Cd2+	0,010	0,062	0,000	0,017	0,013	0,009	0,000
Co2+	0,000	0,007	0,000	0,000	0,019	0,014	0,001
Cu2+	65,723	66,199	64,681	65,827	65,038	65,039	66,009
Fe2+	0,059	0,039	0,091	0,107	0,015	0,000	0,011
Ga3+	0,000	0,041	0,000	0,000	0,008	0,051	0,000
Ge4+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
In3+	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000
Mn2+	0,010	0,000	0,036	0,000	0,011	0,009	0,000
Mo6+	0,026	0,004	0,044	0,046	0,043	0,086	0,025
Ni2+	0,066	0,034	0,050	0,000	0,000	0,003	0,000
Pb2+	0,042	0,000	0,006	0,021	0,051	0,016	0,000
S2-	33,319	33,395	33,500	33,373	33,329	33,491	33,746
Sb2-	0,081	0,000	0,000	0,000	0,000	0,032	0,000
Se2-	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn4+	0,000	0,012	0,028	0,000	0,000	0,035	0,000
Te2-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,000
Zn2+	0,078	0,059	0,026	0,116	0,011	0,091	0,099
Total	99,481	99,962	98,574	99,592	98,581	99,034	100,022

Tabela XI. 40 - Análises químicas pontuais de Cv (continuação)

	Santiago-i2_b6_covelite						
	1	2	5	6	9	10	11
Ag+	0,217	0,194	0,168	0,154	0,181	0,163	0,188
As5+	0,000	0,000	0,049	0,033	0,004	0,000	0,024
Au+	0,000	0,000	0,000	0,025	0,000	0,049	0,021
Bi3+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000
Cd2+	0,002	0,000	0,005	0,003	0,012	0,000	0,000
Co2+	0,008	0,008	0,002	0,000	0,010	0,018	0,000
Cu2+	67,191	67,249	67,206	67,085	67,083	67,227	67,378
Fe2+	0,000	0,022	0,003	0,018	0,009	0,004	0,021
Ga3+	0,000	0,000	0,036	0,000	0,006	0,008	0,067
Ge4+	0,018	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000
In3+	0,018	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,013
Mn2+	0,009	0,000	0,007	0,031	0,000	0,000	0,022
Mo6+	0,041	0,095	0,129	0,091	0,084	0,086	0,007
Ni2+	0,000	0,000	0,043	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb2+	0,005	0,000	0,020	0,000	0,084	0,000	0,030
S2-	31,785	31,954	31,604	31,552	31,623	31,889	31,627
Sb2-	0,000	0,012	0,020	0,018	0,000	0,000	0,000
Se2-	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000
Sn4+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Te2-	0,000	0,000	0,011	0,025	0,000	0,000	0,046
Zn2+	0,071	0,156	0,135	0,000	0,029	0,054	0,030
Total	99,387	99,690	99,447	99,035	99,134	99,508	99,474

ESFALERITE

Tabela XI. 41 - Análises químicas pontuais de Sp

	Santiago-a16_2_b2_sph	Santiago-stc12_b4_sph
	5	1 2
Ag+	0,031	0 0
Au+	0,008	0,001 0
Cd2+	0,102	0,096 0,066
Co2+	0,047	0,711 2,382
Cu2+	11,728	9 9,757
Fe2+	0,036	0,06 0,11
In3+	0	0 0,028
Mn2+	0,04	0,003 0
Mo6+	0,08	0,092 0,054
Ni2+	0,068	0,405 1,059
Pb2+	0	0,032 1,163
S2-	32,084	32,578 32,505
Sb2-	0,016	0 0
Sn4+	0	0,03 0
Te2-	0,04	0,001 0,027
Zn2+	56,228	57,498 52,149
Total	100,508	100,507 99,3

CU-CO-NI-S

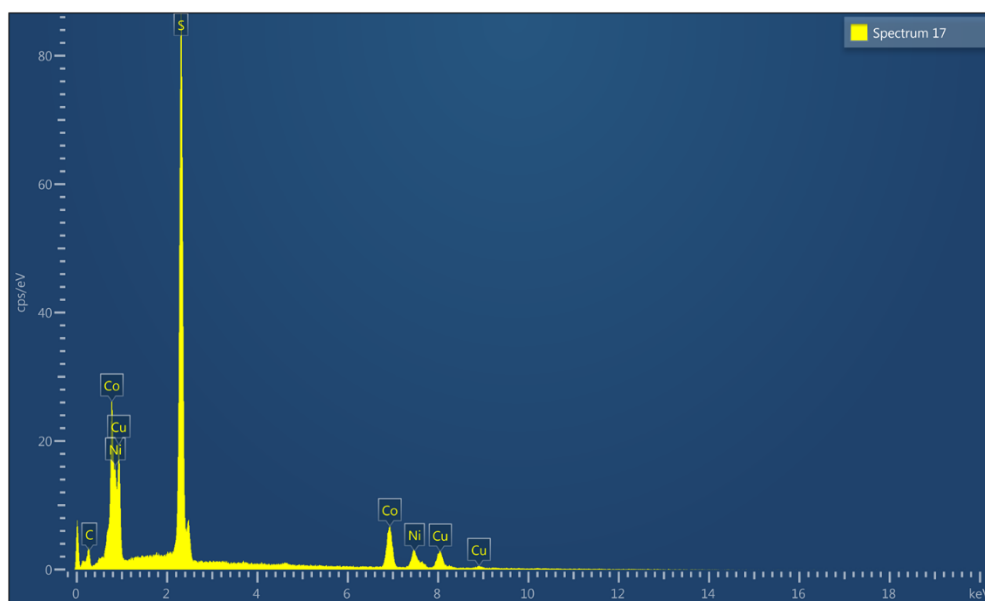


Figura XI. 7 – Espectro de EDS referente à fase de Cu-Co-Ni-S.

GALENA

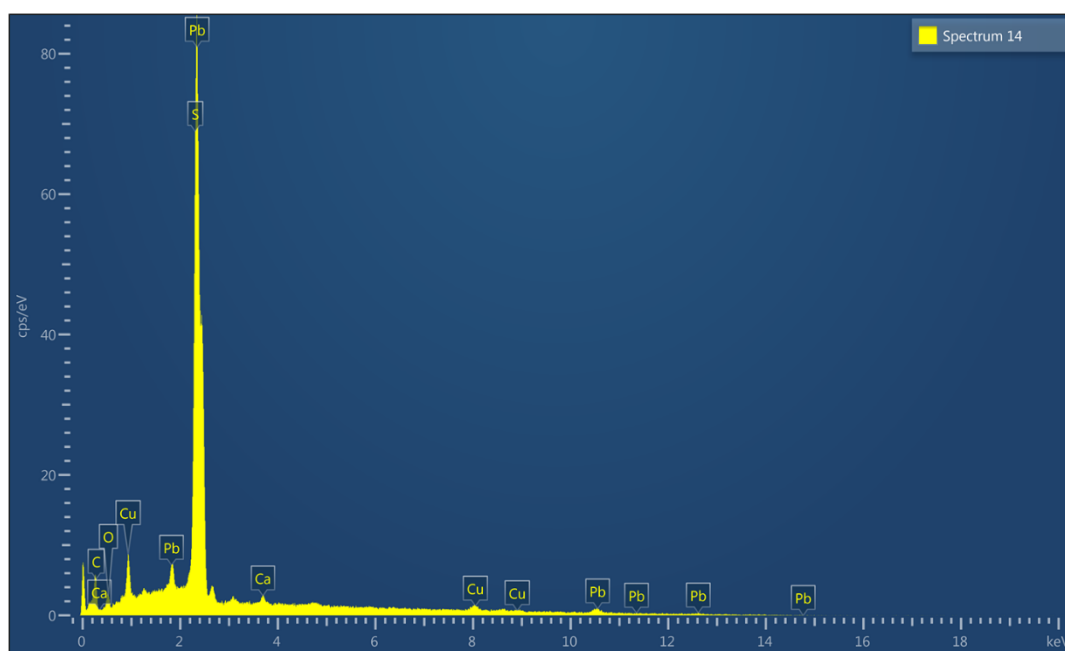


Figura XI. 8 – Espectro de EDS referente à galena identificada na fácies cinzenta das “dolomias em plaquetas”

GOETITE

Tabela XI. 42 - Análises químicas pontuais de Gth

	A16_1_b2_hematite						
Ag2O	0,000	0,000	0,000	0,008	0,013	0,021	0,006
Al2O3	0,000	0,026	0,000	0,066	0,000	0,077	0,459
As2O5	0,000	0,022	0,000	0,087	0,000	0,032	0,000
Au2O	0,000	0,013	0,040	0,000	0,000	0,003	0,000
BaO	0,063	0,040	0,030	0,022	0,038	0,019	0,067
Bi2O3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CaO	0,018	0,008	0,009	0,011	0,011	0,000	0,152
CoO	0,069	0,066	0,073	0,030	0,061	0,078	0,100
Cr2O3	0,000	0,000	0,021	0,000	0,002	0,037	0,000
CuO	0,659	0,485	0,739	0,958	1,289	0,783	0,931
FeO	90,249	90,189	89,900	89,842	89,419	89,540	85,198
K2O	0,000	0,000	0,000	0,013	0,005	0,000	0,000
MgO	0,000	0,000	0,001	0,000	0,020	0,013	0,030
MnO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,025
Na2O	0,000	0,004	0,000	0,012	0,029	0,000	0,005
Nb2O5	0,048	0,063	0,143	0,126	0,118	0,124	0,020
NiO	0,001	0,000	0,010	0,000	0,000	0,061	0,000
P2O5	0,058	0,027	0,017	0,000	0,000	0,023	0,081
PbO	0,009	0,000	0,037	0,045	0,006	0,000	0,099
SiO2	0,020	0,139	0,005	0,013	0,018	0,088	0,866
SnO2	0,000	0,008	0,025	0,021	0,000	0,025	0,000
SO3	0,127	0,006	0,042	0,105	0,116	0,109	0,069
Ta2O5	0,000	0,000	0,306	0,066	0,307	0,022	0,000
TiO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019
V2O3	0,006	0,000	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000
WO3	0,000	0,062	0,000	0,000	0,000	0,114	0,000
ZnO	0,070	0,059	0,017	0,000	0,048	0,000	0,000
ZrO2	0,040	0,032	0,015	0,000	0,047	0,050	0,040
H2O	17,580	17,762	17,527	17,552	17,384	17,652	20,272
Total	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Tabela XI. 43 - Análises químicas pontuais de Gth (continuação)

i1_1a hematite						
Ag2O	0,000	0,016	0,000	0,047	0,000	0,000
Al2O3	0,284	0,268	0,256	0,256	0,301	0,293
As2O5	0,439	0,765	0,417	0,451	0,630	0,515
Au2O	0,000	0,000	0,000	0,010	0,001	0,031
BaO	0,008	0,017	0,034	0,032	0,068	0,069
Bi2O3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CaO	0,208	0,185	0,184	0,209	0,232	0,233
CoO	0,067	0,135	0,039	0,141	0,113	0,093
Cr2O3	0,024	0,011	0,010	0,017	0,005	0,014
CuO	5,577	5,096	5,751	5,994	5,991	5,705
FeO	86,411	86,584	86,662	86,871	85,595	86,445
K2O	0,015	0,010	0,008	0,010	0,017	0,000
MgO	0,039	0,032	0,049	0,047	0,061	0,050
MnO	0,000	0,035	0,036	0,000	0,056	0,015
Na2O	0,000	0,042	0,051	0,007	0,022	0,047
Nb2O5	0,132	0,140	0,081	0,152	0,128	0,088
NiO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
P2O5	0,216	0,269	0,261	0,296	0,256	0,312
PbO	0,020	0,156	0,061	0,040	0,013	0,053
SiO2	2,924	2,485	2,559	2,243	2,483	2,568
SnO2	0,028	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000
SO3	0,077	0,110	0,072	0,101	0,095	0,056
Ta2O5	0,008	0,033	0,033	0,095	0,000	0,000
TiO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
V2O3	0,443	0,390	0,515	0,556	0,456	0,518
WO3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ZnO	0,008	0,066	0,000	0,000	0,046	0,089
ZrO2	0,014	0,008	0,000	0,058	0,013	0,000
H2O	11,621	11,686	11,509	11,050	11,969	11,444
Total	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

MALAUQUITE

Tabela XI. 44 - Análises químicas pontuais de Mlc

	Santiago-a11_1r_malaqui							
wt%	1	2	3	4	5	6	7	8
TiO2	0.000	0.025	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO2	19.562	19.836	19.535	19.765	19.736	19.925	19.621	20.038
BaO	0.162	0.003	0.057	0.169	0.037	0.243	0.010	0.118
SrO	0.006	0.000	0.000	0.017	0.047	0.008	0.012	0.000
ZnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CuO	69.735	70.733	69.334	70.396	70.175	70.841	69.879	71.155
NiO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
FeO	0.192	0.237	0.441	0.192	0.272	0.211	0.206	0.416
MnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CaO	0.028	0.014	0.084	0.027	0.044	0.032	0.011	0.050
MgO	0.323	0.324	0.327	0.356	0.380	0.393	0.401	0.348
H2O	8.008	8.120	7.997	8.091	8.079	8.156	8.032	8.202
Total#	98.015	99.292	97.774	99.013	98.770	99.810	98.172	100.327
Total	98.015	99.292	97.774	99.013	98.770	99.810	98.172	100.327

Tabela XI. 45 - Análises químicas pontuais de Mlc (continuação)

	Santiago-i1_1a_malaquit													
wt%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
TiO2	0.145	0.000	0.100	0.000	0.029	0.000	0.029	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.037	0.000
CO2	19.423	19.252	19.553	19.358	19.535	19.520	19.282	19.436	19.303	19.480	19.314	19.260	19.726	19.350
BaO	0.101	0.088	0.121	0.040	0.141	0.077	0.138	0.192	0.202	0.209	0.202	0.179	0.195	0.138
SrO	0.019	0.000	0.031	0.000	0.047	0.014	0.034	0.021	0.001	0.000	0.009	0.048	0.029	0.003
ZnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CuO	69.378	69.221	70.084	69.316	69.721	70.120	69.050	70.012	69.199	69.755	69.412	68.954	70.219	69.230
NiO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
FeO	0.072	0.034	0.057	0.059	0.136	0.096	0.044	0.000	0.005	0.072	0.003	0.048	0.127	0.049
MnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CaO	0.078	0.015	0.049	0.033	0.057	0.049	0.044	0.000	0.080	0.034	0.025	0.002	0.000	0.011
MgO	0.146	0.136	0.091	0.267	0.253	0.109	0.195	0.066	0.180	0.216	0.130	0.245	0.381	0.292
H2O	7.951	7.881	8.004	7.924	7.997	7.990	7.893	7.956	7.902	7.974	7.906	7.884	8.075	7.921
Total#	97.313	96.627	98.090	96.997	97.916	97.975	96.709	97.683	96.872	97.740	97.001	96.620	98.789	96.994
Total	97.313	96.627	98.090	96.997	97.916	97.975	96.709	97.683	96.872	97.740	97.001	96.620	98.789	96.994

Tabela XI. 46 - Análises químicas pontuais de Mlc (continuação)

	Santiago-i1_2_b1_malaqu					
wt%	1	2	3	4	5	6
TiO2	0.000	0.004	0.000	0.000	0.006	0.013
CO2	19.886	19.472	19.791	19.818	19.644	20.040
BaO	0.131	0.095	0.253	0.128	0.182	0.000
SrO	0.037	0.000	0.001	0.019	0.000	0.000
ZnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CuO	71.020	69.675	70.706	70.660	70.140	71.256
NiO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
FeO	0.028	0.041	0.000	0.048	0.078	0.039
MnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CaO	0.032	0.026	0.012	0.060	0.028	0.048
MgO	0.352	0.291	0.348	0.386	0.323	0.532
H2O	8.141	7.971	8.101	8.113	8.041	8.203
Total#	99.627	97.575	99.212	99.232	98.442	100.131
Total	99.627	97.575	99.212	99.232	98.442	100.131

Tabela XI. 47 - Análises químicas pontuais de Mlc (continuação)

	Santiago-i2_b3_malaquit									
wt%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiO2	0.101	0.000	0.026	0.138	0.160	0.429	0.023	0.157	0.222	0.000
CO2	19.390	19.563	19.213	19.628	19.335	19.530	19.731	19.602	19.433	19.672
BaO	0.125	0.118	0.122	0.132	0.155	0.128	0.121	0.122	0.105	0.125
SrO	0.014	0.086	0.000	0.000	0.000	0.000	0.031	0.100	0.009	0.007
ZnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CuO	69.307	70.466	68.968	70.342	69.241	69.258	70.785	69.703	69.324	70.872
NiO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
FeO	0.110	0.011	0.022	0.120	0.071	0.111	0.081	0.076	0.144	0.083
MnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CaO	0.024	0.027	0.051	0.059	0.029	0.046	0.139	0.064	0.049	0.000
MgO	0.179	0.037	0.139	0.027	0.068	0.117	0.062	0.268	0.098	0.039
H2O	7.937	8.008	7.865	8.035	7.915	7.994	8.077	8.024	7.955	8.053
Total#	97.187	98.315	96.406	98.481	96.974	97.613	99.050	98.116	97.339	98.850
Total	97.187	98.315	96.406	98.481	96.974	97.613	99.050	98.116	97.339	98.850

Tabela XI. 48 - Análises químicas pontuais de Mlc (continuação)

	Santiago-i2_b3_malaquit									
wt%	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
TiO2	0.112	0.014	0.047	0.030	0.000	0.088	0.000	0.126	0.005	0.011
CO2	19.492	19.606	19.429	19.761	19.533	19.389	19.595	19.495	19.714	19.468
BaO	0.149	0.179	0.162	0.125	0.263	0.108	0.148	0.176	0.111	0.024
SrO	0.006	0.031	0.000	0.006	0.022	0.046	0.004	0.011	0.003	0.000
ZnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CuO	69.974	70.073	69.707	70.793	70.185	69.630	70.312	69.950	70.750	69.987
NiO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
FeO	0.125	0.342	0.042	0.136	0.042	0.066	0.077	0.078	0.283	0.120
MnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CaO	0.029	0.057	0.083	0.036	0.002	0.006	0.091	0.049	0.024	0.012
MgO	0.002	0.099	0.093	0.158	0.113	0.056	0.115	0.009	0.049	0.103
H2O	7.979	8.026	7.953	8.089	7.996	7.937	8.021	7.980	8.070	7.969
Total#	97.868	98.426	97.516	99.135	98.156	97.326	98.363	97.875	99.009	97.694
Total	97.868	98.426	97.516	99.135	98.156	97.326	98.363	97.875	99.009	97.694

DOLOMITE

Tabela XI. 50 - Análises químicas pontuais de Dol Fe I

	Dol Fe I								
wt%	6	7	8	9	10	15	16	17	18
BaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
CaO	32.680	33.066	33.084	32.337	32.883	32.835	32.753	32.243	32.815
Ce2O3	0.029	0.054	0.030	0.000	0.012	0.056	0.072	0.000	0.003
CO2	45.297	45.809	45.303	45.185	45.051	45.326	45.623	45.193	45.308
FeO	2.821	2.847	3.689	2.570	2.876	3.044	2.873	2.742	2.709
La2O3	0.017	0.057	0.000	0.004	0.063	0.000	0.000	0.040	0.011
MgO	15.796	15.961	14.947	16.147	15.359	15.166	15.609	15.705	15.408
MnO	1.086	1.106	1.221	0.969	1.126	1.825	1.795	1.709	1.719
Na2O	0.000	0.011	0.000	0.016	0.000	0.008	0.000	0.029	0.004
SrO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.002	0.000	0.000
TiO2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000
ZnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.008
Total#	97.726	98.911	98.274	97.228	97.403	98.260	98.742	97.661	97.985
Total	97.726	98.911	98.274	97.228	97.403	98.260	98.742	97.661	97.985

Tabela XI. 49 - Análises químicas pontuais de Dol Fe II

	Dol Fe II									
wt%	1	3	4	1	2	3	4	5	1	2
BaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.048	0.000	0.002	0.000
CaO	33.036	32.309	31.985	33.523	33.745	33.055	32.934	33.152	32.318	32.672
Ce2O3	0.017	0.049	0.021	0.004	0.000	0.051	0.022	0.078	0.000	0.011
CO2	45.830	44.947	44.381	47.418	47.783	45.615	46.253	46.169	45.034	44.823
FeO	3.131	3.029	5.564	2.177	2.141	2.600	1.966	2.292	3.962	3.455
La2O3	0.079	0.000	0.061	0.008	0.000	0.003	0.000	0.000	0.006	0.030
MgO	15.838	15.231	13.569	17.478	17.694	15.937	16.992	16.459	15.057	14.919
MnO	1.103	1.780	1.699	1.113	1.060	1.085	0.998	1.249	1.262	1.225
Na2O	0.000	0.017	0.000	0.005	0.000	0.006	0.006	0.000	0.001	0.017
SrO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TiO2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000
ZnO	0.013	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.028	0.000	0.035	0.028
Total#	99.047	97.362	97.280	101.726	102.447	98.371	99.247	99.412	97.677	97.180
Total	99.047	97.362	97.280	101.726	102.447	98.371	99.247	99.412	97.677	97.180

Tabela XI. 52 - Análises químicas pontuais de Dol Fe II (continuação)

	Dol Fe II									
wt%	3	10	11	12	13	14	1	2	3	4
BaO	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.058
CaO	32.358	32.740	32.630	33.019	33.118	32.752	29.413	26.811	27.855	28.180
Ce2O3	0.027	0.004	0.019	0.023	0.000	0.049	0.000	0.022	0.012	0.000
CO2	45.043	44.704	45.685	45.118	45.468	45.284	45.622	45.258	45.069	45.518
FeO	2.634	2.282	2.349	3.777	3.914	2.832	4.243	9.256	8.785	7.262
La2O3	0.000	0.000	0.038	0.000	0.069	0.012	0.000	0.034	0.000	0.000
MgO	15.900	15.541	16.532	14.694	14.948	15.704	18.199	16.906	16.231	17.210
MnO	1.077	1.035	0.924	1.335	1.221	1.125	0.047	0.113	0.146	0.171
Na2O	0.000	0.000	0.008	0.000	0.008	0.012	0.019	0.005	0.042	0.023
SrO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TiO2	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ZnO	0.005	0.000	0.024	0.034	0.000	0.000	0.065	0.031	0.024	0.073
Total#	97.057	96.306	98.209	98.000	98.746	97.770	97.618	98.436	98.164	98.495
Total	97.057	96.306	98.209	98.000	98.746	97.770	97.618	98.436	98.164	98.495

Tabela XI. 51 - Análises químicas pontuais de Dol II

	Dol II							
wt%	8	9	5	6	7	1	3	4
BaO	0.000	0.011	0.026	0.006	0.000	0.009	0.000	0.021
CaO	32.846	32.847	29.522	29.343	29.351	29.205	29.444	29.165
Ce2O3	0.035	0.022	0.001	0.000	0.042	0.020	0.082	0.050
CO2	45.392	45.502	46.155	46.228	46.373	45.315	45.473	45.396
FeO	2.145	1.955	1.179	0.761	0.929	2.297	1.745	2.634
La2O3	0.003	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	0.021	0.061
MgO	16.157	16.387	20.376	20.796	20.839	18.912	19.237	18.847
MnO	1.050	1.015	0.000	0.011	0.000	0.488	0.420	0.491
Na2O	0.002	0.039	0.025	0.008	0.016	0.038	0.012	0.024
SrO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TiO2	0.000	0.001	0.037	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ZnO	0.012	0.000	0.014	0.032	0.027	0.059	0.056	0.006
Total#	97.642	97.779	97.335	97.185	97.599	96.343	96.490	96.695
Total	97.642	97.779	97.335	97.185	97.599	96.343	96.490	96.695

Tabela XI. 53 - Análises químicas pontuais de Dol II (continuação)

Dol II						
2	5	6	4	5	6	7
0.000	0.000	0.009	0.000	0.040	0.000	0.044
30.672	30.715	30.956	32.962	32.633	32.453	32.720
0.028	0.000	0.023	0.000	0.000	0.043	0.016
46.275	46.874	46.556	45.317	45.135	45.248	45.590
0.302	0.372	0.434	1.954	2.013	2.174	1.926
0.000	0.000	0.076	0.000	0.000	0.000	0.000
18.704	19.068	18.599	16.169	16.158	16.296	16.617
2.547	2.772	2.715	0.960	1.026	1.052	0.926
0.013	0.017	0.014	0.010	0.003	0.000	0.002
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.006	0.029	0.000	0.000	0.013
0.027	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000
98.568	99.818	99.388	97.401	97.009	97.267	97.854
98.568	99.818	99.388	97.401	97.009	97.267	97.854

Tabela XI. 54 - Análises químicas pontuais de Dol fácies rosa

matriz fácies rosa				
wt%	1	2	3	4
BaO	0.000	0.000	0.001	0.042
CaO	29.480	29.910	29.213	29.921
Ce2O3	0.000	0.014	0.000	0.004
CO2	46.609	46.593	46.428	46.559
FeO	0.643	0.820	1.549	0.915
La2O3	0.000	0.000	0.012	0.022
MgO	21.104	20.654	20.506	20.521
MnO	0.057	0.093	0.222	0.157
Na2O	0.000	0.012	0.000	0.000
SrO	0.000	0.000	0.000	0.000
TiO2	0.000	0.015	0.000	0.000
ZnO	0.000	0.013	0.043	0.000
Total#	97.893	98.124	97.974	98.141
Total	97.893	98.124	97.974	98.141

Tabela XI. 55 - Análises químicas pontuais de Dol cimento fácies siliciclástica

cimento siliciclásticas										
wt%	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
BaO	0.000	0.009	0.000	0.031	0.000	0.000	0.040	0.000	0.000	0.009
CaO	29.736	29.292	29.961	29.290	29.785	29.898	30.113	29.535	29.446	29.507
Ce2O3	0.057	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.040	0.008	0.015	0.068
CO2	46.918	46.682	47.015	46.422	47.166	47.683	48.067	46.816	46.483	46.768
FeO	0.126	0.121	0.133	0.131	0.256	0.232	0.248	0.232	0.190	0.196
La2O3	0.050	0.000	0.000	0.000	0.031	0.000	0.013	0.019	0.000	0.000
MgO	20.532	20.912	20.624	20.659	21.044	21.241	21.441	20.747	20.478	20.719
MnO	1.748	1.245	1.416	1.256	1.043	1.422	1.385	1.355	1.399	1.344
Na2O	0.000	0.000	0.015	0.000	0.026	0.039	0.021	0.019	0.000	0.005
SrO	0.000	0.010	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TiO2	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000
ZnO	0.000	0.011	0.040	0.011	0.015	0.002	0.000	0.000	0.053	0.057
Total#	99.168	98.282	99.204	97.815	99.366	100.517	101.368	98.731	98.068	98.673
Total	99.168	98.282	99.204	97.815	99.366	100.517	101.368	98.731	98.068	98.673

Tabela XI. 56 - Análises químicas pontuais de Dol cimento fácies siliciclástica

cimento siliciclásticas					
wt%	6	7	8	9	10
BaO	0.023	0.012	0.000	0.077	0.001
CaO	28.872	28.900	29.551	29.132	29.769
Ce2O3	0.036	0.000	0.000	0.017	0.067
CO2	45.497	46.111	46.639	46.398	46.838
FeO	0.224	0.445	0.155	0.212	0.327
La2O3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
MgO	20.057	20.417	20.675	20.665	20.587
MnO	1.276	1.387	1.214	1.308	1.275
Na2O	0.054	0.012	0.000	0.009	0.024
SrO	0.005	0.000	0.000	0.000	0.005
TiO2	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
ZnO	0.000	0.000	0.044	0.013	0.003
Total#	96.044	97.284	98.278	97.832	98.896
Total	96.044	97.284	98.278	97.832	98.896

Tabela XI. 58 - Análises químicas pontuais de Dol Ia

Dol Ia							
wt%	15	16	17	18	10	9	10
BaO	0.011	0.033	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000
CaO	32.344	33.015	33.190	32.411	29.645	29.100	29.616
Ce2O3	0.007	0.000	0.000	0.023	0.026	0.126	0.058
CO2	45.461	45.530	45.425	45.721	45.787	45.873	45.753
FeO	2.220	3.576	2.884	2.206	2.322	3.291	1.808
La2O3	0.006	0.000	0.004	0.000	0.020	0.000	0.000
MgO	16.541	15.295	15.521	16.748	19.056	19.009	19.350
MnO	1.028	1.159	1.068	1.041	0.451	0.394	0.390
Na2O	0.005	0.007	0.003	0.009	0.005	0.063	0.017
SrO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012
TiO2	0.006	0.000	0.007	0.000	0.001	0.000	0.000
ZnO	0.028	0.000	0.000	0.000	0.005	0.035	0.049
Total#	97.657	98.615	98.102	98.159	97.348	97.891	97.053
Total	97.657	98.615	98.102	98.159	97.348	97.891	97.053

Tabela XI. 57 - Análises químicas pontuais de Dol Ib

Dol Ib						
wt%	11	12	13	14	19	20
BaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
CaO	30.440	30.071	30.622	30.268	30.671	30.778
Ce2O3	0.047	0.004	0.011	0.000	0.049	0.030
CO2	45.846	45.719	45.899	45.936	46.106	46.160
FeO	0.387	0.435	0.479	0.697	0.499	0.832
La2O3	0.000	0.000	0.040	0.000	0.000	0.005
MgO	18.344	18.341	18.148	18.056	18.397	18.212
MnO	2.710	2.942	2.833	3.281	2.638	2.595
Na2O	0.005	0.001	0.017	0.000	0.000	0.021
SrO	0.000	0.000	0.000	0.008	0.009	0.000
TiO2	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000
ZnO	0.015	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Total#	97.794	97.514	98.049	98.252	98.371	98.633
Total	97.794	97.514	98.049	98.252	98.371	98.633

Tabela XI. 59 - Análises químicas pontuais de Dol matriz fácies cinzenta

matriz fácies cinzenta					
10	7	8	9	10	11
0.016	0.045	0.038	0.021	0.022	0.015
29.650	30.267	30.001	29.503	29.573	29.652
0.000	0.000	0.000	0.052	0.023	0.069
46.296	46.492	45.918	45.891	45.755	45.527
0.584	0.544	0.558	0.807	0.772	0.699
0.009	0.000	0.039	0.001	0.027	0.004
20.717	20.426	20.105	20.304	20.132	19.908
0.069	0.105	0.107	0.076	0.135	0.137
0.009	0.000	0.031	0.000	0.004	0.033
0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000
0.000	0.000	0.017	0.000	0.017	0.000
0.000	0.043	0.002	0.027	0.000	0.000
97.350	97.922	96.816	96.693	96.460	96.044
97.350	97.922	96.816	96.693	96.460	96.044

Tabela XI. 60 - Análises químicas pontuais de Dol II (boxworks da fácies cinzenta)

recristalizados (fácies cinzenta)						
wt%	1	2	3	4	5	6
BaO	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.007
CaO	29.182	29.103	29.163	28.908	29.368	29.061
Ce2O3	0.000	0.032	0.000	0.016	0.059	0.000
CO2	44.980	44.901	45.092	44.997	45.417	45.111
FeO	7.151	6.995	6.355	7.703	5.778	7.795
La2O3	0.000	0.004	0.019	0.000	0.046	0.057
MgO	15.189	15.299	15.765	15.118	16.348	15.077
MnO	1.762	1.700	1.768	1.747	1.578	1.705
Na2O	0.000	0.007	0.000	0.009	0.008	0.000
SrO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TiO2	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ZnO	0.036	0.029	0.000	0.000	0.000	0.012
Total#	98.314	98.070	98.164	98.498	98.602	98.825
Total	98.314	98.070	98.164	98.498	98.602	98.825

CALCITE

Tabela XI. 61 - Análises químicas pontuais de Cal

	Santiago-a11_1_calcite				
	Cal lb				
	2	3	4	5	6
TiO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
CO2	45,261	43,833	43,090	45,390	43,647
Ce2O3	0,058	0,037	0,029	0,091	0,000
La2O3	0,012	0,067	0,000	0,030	0,007
BaO	0,014	0,006	0,002	0,043	0,000
SrO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,072
ZnO	0,000	0,000	0,028	0,032	0,000
FeO	0,103	0,035	0,091	0,093	0,030
MnO	0,499	0,215	0,321	0,410	0,000
CaO	56,798	55,491	54,271	57,076	55,272
MgO	0,283	0,116	0,208	0,234	0,202
Na2O	0,001	0,004	0,000	0,008	0,014
Total#	103,029	99,804	98,040	103,407	99,245
Total	103,029	99,804	98,040	103,407	99,245

Tabela XI. 62 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Santiago-a11_1_calcite			Santiago-a11_1_calcite		
	Cal Ia			Cal II		
	7	8		9	10	11
TiO2	0,005	0,000	TiO2	0,000	0,000	0,000
CO2	43,911	43,795	CO2	43,819	43,299	43,142
Ce2O3	0,000	0,000	Ce2O3	0,005	0,046	0,004
La2O3	0,002	0,054	La2O3	0,008	0,000	0,000
BaO	0,000	0,000	BaO	0,000	0,000	0,000
SrO	0,014	0,023	SrO	0,000	0,000	0,000
ZnO	0,041	0,000	ZnO	0,000	0,032	0,000
FeO	0,044	0,023	FeO	0,215	0,188	0,261
MnO	0,242	0,182	MnO	0,422	0,494	0,458
CaO	55,428	55,379	CaO	54,945	54,352	54,063
MgO	0,189	0,180	MgO	0,279	0,187	0,247
Na2O	0,011	0,007	Na2O	0,006	0,021	0,000
Total#	99,887	99,643	Total#	99,699	98,619	98,175
Total	99,887	99,643	Total	99,699	98,619	98,175

Tabela XI. 63 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Santiago-a11_1r_calcite					
	Cal la					
	11	12	13	14	15	16
TiO2	0,038	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012
CO2	42,755	43,079	42,623	43,521	42,913	43,161
Ce2O3	0,000	0,069	0,050	0,000	0,000	0,000
La2O3	0,104	0,000	0,000	0,023	0,000	0,093
BaO	0,112	0,000	0,000	0,044	0,000	0,000
SrO	0,000	0,180	0,081	0,091	0,024	0,052
ZnO	0,000	0,037	0,000	0,057	0,056	0,064
FeO	0,193	0,007	0,048	0,037	0,068	0,040
MnO	0,405	0,024	0,223	0,171	0,000	0,000
CaO	53,785	54,408	53,743	54,856	54,281	54,432
MgO	0,131	0,242	0,223	0,237	0,212	0,331
Na2O	0,030	0,000	0,001	0,051	0,011	0,002
Total#	97,553	98,046	96,992	99,088	97,565	98,187
Total	97,553	98,046	96,992	99,088	97,565	98,187

Tabela XI. 64 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Santiago-a11_2_calcite									
	Cal la									
	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
TiO2	0,055	0,000	0,053	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	43,562	43,002	43,025	43,092	42,437	42,215	41,975	42,260	42,475	42,134
Ce2O3	0,051	0,000	0,001	0,091	0,000	0,000	0,059	0,025	0,000	0,000
La2O3	0,000	0,000	0,098	0,019	0,000	0,015	0,048	0,000	0,091	0,017
BaO	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,010	0,000	0,027
SrO	0,083	0,190	0,135	0,132	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,019	0,131	0,000	0,023	0,000	0,034	0,000	0,000	0,040
FeO	0,033	0,000	0,000	0,045	0,678	0,502	0,751	0,582	0,442	0,594
MnO	0,160	0,038	0,029	0,053	0,874	1,164	1,825	1,355	0,945	1,014
CaO	54,956	54,154	54,276	54,287	52,332	52,021	51,051	51,968	52,664	51,933
MgO	0,245	0,355	0,259	0,340	0,363	0,322	0,258	0,252	0,263	0,325
Na2O	0,002	0,027	0,030	0,049	0,013	0,000	0,005	0,014	0,002	0,000
Total#	99,184	97,785	98,037	98,108	96,733	96,257	96,069	96,466	96,882	96,084
Total	99,184	97,785	98,037	98,108	96,733	96,257	96,069	96,466	96,882	96,084

Tabela XI. 65 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Santiago-a11_1r_calcite			
	Cal lb			
	1	2	3	5
TiO2	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	44,361	44,271	42,917	42,740
Ce2O3	0,053	0,036	0,035	0,001
La2O3	0,080	0,062	0,000	0,003
BaO	0,000	0,000	0,000	0,000
SrO	0,024	0,000	0,000	0,000
ZnO	0,028	0,013	0,068	0,000
FeO	0,337	0,289	0,144	0,172
MnO	0,600	0,699	0,348	0,428
CaO	55,487	55,334	54,027	53,808
MgO	0,193	0,208	0,161	0,129
Na2O	0,010	0,006	0,005	0,000
Total#	101,173	100,918	97,705	97,281
Total	101,173	100,918	97,705	97,281

Tabela XI. 66 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Santiago-a11_2_calcite			
	Cal la			
	17	18	19	20
TiO2	0,000	0,000	0,031	0,000
CO2	43,177	43,169	43,263	43,341
Ce2O3	0,000	0,087	0,063	0,008
La2O3	0,000	0,059	0,075	0,047
BaO	0,000	0,100	0,000	0,000
SrO	0,036	0,019	0,032	0,053
ZnO	0,008	0,000	0,030	0,088
FeO	0,043	0,000	0,000	0,000
MnO	0,085	0,007	0,084	0,175
CaO	54,550	54,662	54,750	54,685
MgO	0,245	0,210	0,195	0,225
Na2O	0,030	0,023	0,026	0,012
Total#	98,174	98,336	98,549	98,634
Total	98,174	98,336	98,549	98,634

Tabela XI. 67 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Santiago-a16_1_calcite			
	Cal Ib			
	1	2	3	4
TiO2	0,000	0,005	0,000	0,000
CO2	43,852	42,975	43,125	42,836
Ce2O3	0,016	0,054	0,000	0,000
La2O3	0,029	0,000	0,051	0,012
BaO	0,012	0,000	0,000	0,003
SrO	0,000	0,000	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,000	0,000	0,030
FeO	1,271	0,919	0,836	1,384
MnO	0,087	0,082	0,024	0,057
CaO	54,170	53,597	53,988	52,658
MgO	0,461	0,273	0,209	0,558
Na2O	0,000	0,009	0,000	0,005
Total#	99,898	97,914	98,233	97,543
Total	99,898	97,914	98,233	97,543

Tabela XI. 68 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Santiago-a16_2_calcite	
	Cal II	
	2	5
TiO2	0,000	0,000
CO2	43,717	44,129
Ce2O3	0,000	0,077
La2O3	0,036	0,000
BaO	0,000	0,000
SrO	0,000	0,000
ZnO	0,012	0,000
FeO	0,058	0,115
MnO	0,008	0,168
CaO	55,301	51,870
MgO	0,247	2,973
Na2O	0,017	0,003
Total#	99,396	99,335
Total	99,396	99,335

Tabela XI. 69 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Santiago-a11_1r_calcite				
	Cal II				
	6	7	8	9	10
TiO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011
CO2	42,764	42,504	42,792	42,867	43,526
Ce2O3	0,003	0,027	0,000	0,000	0,056
La2O3	0,037	0,030	0,023	0,000	0,000
BaO	0,000	0,000	0,017	0,000	0,073
SrO	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,101	0,000	0,066	0,174
FeO	0,227	0,405	0,141	0,182	0,205
MnO	0,382	0,632	0,397	0,388	0,397
CaO	53,771	52,885	53,840	53,824	54,479
MgO	0,173	0,279	0,182	0,218	0,260
Na2O	0,000	0,000	0,023	0,024	0,007
Total#	97,357	96,863	97,419	97,569	99,188
Total	97,357	96,863	97,419	97,569	99,188

Tabela XI. 70 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Santiago-a11_2_calcite				
	Cal II				
	12	13	14	15	16
TiO2	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000
CO2	42,955	42,539	43,341	42,525	42,742
Ce2O3	0,000	0,013	0,028	0,000	0,046
La2O3	0,000	0,057	0,030	0,000	0,070
BaO	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000
SrO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,010	0,018	0,000	0,000
FeO	0,411	0,439	0,294	0,584	0,393
MnO	0,896	1,877	0,652	1,426	0,971
CaO	53,433	52,081	54,279	52,119	53,157
MgO	0,195	0,208	0,130	0,348	0,166
Na2O	0,037	0,024	0,000	0,000	0,000
Total#	97,927	97,263	98,796	97,002	97,545
Total	97,927	97,263	98,796	97,002	97,545

Tabela XI. 71 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Cimento fácies silicilástica								
	1	2	5	6	7	8	9	10	11
TiO2	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	42,577	43,160	42,477	42,187	43,318	43,655	42,891	43,139	43,206
Ce2O3	0,049	0,063	0,000	0,054	0,000	0,051	0,027	0,000	0,000
La2O3	0,000	0,000	0,000	0,085	0,076	0,000	0,003	0,000	0,000
BaO	0,005	0,002	0,000	0,061	0,000	0,005	0,000	0,000	0,012
SrO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ZnO	0,022	0,000	0,009	0,000	0,000	0,032	0,057	0,000	0,014
FeO	0,979	1,011	1,110	1,007	0,000	0,022	0,017	0,029	0,030
MnO	0,170	0,139	0,109	0,104	0,000	0,063	0,008	0,057	0,000
CaO	53,087	53,822	52,764	52,589	52,658	53,118	52,164	52,366	53,262
MgO	0,179	0,196	0,289	0,198	1,824	1,737	1,746	1,822	1,261
Na2O	0,000	0,000	0,010	0,003	0,021	0,007	0,024	0,006	0,013
Total#	97,093	98,393	96,768	96,288	97,897	98,690	96,937	97,419	97,798
Total	97,093	98,393	96,768	96,288	97,897	98,690	96,937	97,419	97,798

Tabela XI. 72 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	Cimento fácies silicilástica									
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
TiO2	0,075	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	42,889	42,795	43,583	43,464	43,507	42,912	42,624	43,896	42,797	42,662
Ce2O3	0,000	0,000	0,017	0,000	0,012	0,000	0,014	0,000	0,000	0,011
La2O3	0,032	0,000	0,085	0,071	0,062	0,105	0,043	0,045	0,000	0,000
BaO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SrO	0,072	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ZnO	0,018	0,000	0,000	0,034	0,100	0,036	0,097	0,000	0,000	0,014
FeO	0,086	0,525	0,439	0,498	0,547	0,367	1,109	1,212	0,930	1,341
MnO	0,062	0,157	0,044	0,007	0,047	0,036	0,061	0,113	0,035	0,045
CaO	51,958	53,417	54,171	53,881	53,819	52,784	53,092	54,663	53,655	52,951
MgO	1,814	0,416	0,708	0,779	0,780	1,118	0,172	0,168	0,089	0,228
Na2O	0,027	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019
Total#	97,033	97,333	99,047	98,744	98,874	97,358	97,212	100,097	97,506	97,271
Total	97,033	97,333	99,047	98,744	98,874	97,358	97,212	100,097	97,506	97,271

Tabela XI. 73 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	fracturas com a malaquite							
	1	2	3	4	5	6	7	8
TiO ₂	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,062	0,000
CO ₂	43,479	43,074	42,654	42,758	43,385	42,456	43,562	42,270
Ce ₂ O ₃	0,011	0,000	0,070	0,037	0,138	0,000	0,000	0,000
La ₂ O ₃	0,000	0,063	0,040	0,000	0,124	0,000	0,000	0,057
BaO	0,066	0,071	0,000	0,022	0,000	0,000	0,051	0,073
SrO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000
ZnO	0,039	0,061	0,000	0,000	0,062	0,000	0,022	0,001
FeO	0,098	0,082	0,117	0,012	0,005	0,054	0,000	0,057
MnO	0,971	0,500	0,576	0,929	1,059	0,711	0,050	0,807
CaO	54,271	54,160	53,648	53,500	54,242	53,330	55,294	52,963
MgO	0,169	0,142	0,112	0,166	0,112	0,118	0,095	0,135
Na ₂ O	0,023	0,021	0,009	0,002	0,000	0,013	0,014	0,015
Total#	99,143	98,174	97,226	97,426	99,127	96,682	99,164	96,378
Total	99,143	98,174	97,226	97,426	99,127	96,682	99,164	96,378

Tabela XI. 74 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	fracturas com a malaquite						
	9	10	11	12	13	14	15
TiO2	0,019	0,012	0,022	0,000	0,000	0,071	0,000
CO2	42,781	43,647	42,784	42,511	42,997	42,460	43,947
Ce2O3	0,027	0,072	0,054	0,000	0,000	0,142	0,006
La2O3	0,023	0,038	0,087	0,000	0,000	0,006	0,000
BaO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SrO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,000	0,089	0,032	0,000	0,031	0,032
FeO	0,041	0,016	0,041	0,026	0,029	0,000	0,063
MnO	1,270	1,176	1,034	1,109	0,903	1,622	1,634
CaO	53,129	54,371	53,420	53,088	53,823	52,539	54,369
MgO	0,249	0,217	0,133	0,116	0,164	0,187	0,191
Na2O	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,029
Total#	97,540	99,549	97,664	96,882	97,916	97,084	100,271
Total	97,540	99,549	97,664	96,882	97,916	97,084	100,271

Tabela XI. 75 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	basalto metassomatizado				
	12	13	15	16	17
TiO ₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022
CO ₂	42,319	42,022	43,240	43,027	42,183
Ce ₂ O ₃	0,010	0,092	0,036	0,000	0,000
La ₂ O ₃	0,000	0,062	0,000	0,000	0,060
BaO	0,000	0,000	0,000	0,044	0,000
SrO	0,000	0,038	0,509	0,516	0,000
ZnO	0,000	0,000	0,022	0,000	0,030
FeO	0,879	1,187	0,019	0,070	0,597
MnO	0,784	0,745	0,000	0,003	0,218
CaO	51,945	51,584	54,792	54,419	52,392
MgO	0,483	0,305	0,000	0,039	0,502
Na ₂ O	0,028	0,025	0,000	0,007	0,032
Total#	96,448	96,060	98,618	98,125	96,036
Total	96,448	96,060	98,618	98,125	96,036

Tabela XI. 76 - Análises químicas pontuais de Cal (continuação)

	basalto metassomatizado				
	1	2	5	7	11
TiO ₂	0,000	0,000	0,020	0,009	0,000
CO ₂	43,477	42,203	42,269	42,372	42,267
Ce ₂ O ₃	0,096	0,061	0,150	0,089	0,000
La ₂ O ₃	0,000	0,000	0,094	0,008	0,000
BaO	0,000	0,000	0,007	0,010	0,007
SrO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,003	0,000	0,054	0,097
FeO	0,412	0,501	0,994	0,780	0,609
MnO	0,657	0,693	0,836	0,303	0,797
CaO	54,063	52,136	52,059	52,167	52,266
MgO	0,356	0,502	0,260	0,672	0,299
Na ₂ O	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022
Total#	99,061	96,099	96,689	96,464	96,364
Total	99,061	96,099	96,689	96,464	96,364

FELDSPATO POTÁSSICO

Tabela XI. 77 - Análises químicas pontuais de fsp K

	Fácies siliciclástica							
	1	2	3	4	6	7	8	9
Al ₂ O ₃	18,090	18,080	18,369	17,880	18,068	18,004	17,978	17,981
BaO	0,094	0,047	0,052	0,110	0,219	0,175	0,381	0,309
CaO	0,006	0,011	0,017	0,064	0,041	0,007	0,000	0,000
Fe ₂ O ₃	0,000	0,000	0,051	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FeO	0,041	0,072	0,000	0,098	0,076	0,068	0,052	0,034
K ₂ O	15,846	15,929	16,350	16,408	15,633	15,802	15,582	15,647
MgO	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
Na ₂ O	0,791	0,763	0,516	0,378	0,829	0,818	0,824	0,851
SiO ₂	65,860	66,259	65,535	65,254	66,553	66,296	66,614	66,349
TiO ₂	0,012	0,010	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,013
Total	100,753	101,171	100,890	100,192	101,429	101,170	101,431	101,190

Tabela XI. 78 - Análises químicas pontuais de fsp K (continuação)

	Fácies siliciclástica								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Al ₂ O ₃	18,233	17,932	17,938	17,886	17,655	17,858	17,903	17,817	18,089
BaO	0,512	0,240	0,323	0,019	0,000	0,640	0,055	0,077	0,082
CaO	0,039	0,073	0,088	0,000	0,000	0,021	0,011	0,425	0,017
Fe ₂ O ₃	0,000	0,000	0,077	0,000	0,000	0,000	0,000	0,128	0,000
FeO	0,048	0,044	0,000	0,077	0,058	0,038	0,032	0,000	0,085
K ₂ O	15,928	16,471	16,465	16,588	16,741	15,679	16,846	16,701	16,878
MgO	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007
Na ₂ O	0,596	0,332	0,334	0,367	0,265	0,549	0,161	0,260	0,147
SiO ₂	65,700	65,705	64,758	65,610	66,730	66,587	65,628	65,546	65,661
TiO ₂	0,000	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,012	0,000	0,018
Total	101,056	100,800	99,983	100,565	101,449	101,372	100,648	100,954	100,984

GRUPO DAS ARGILAS

Tabela XI. 80 - Análises químicas pontuais de Kln

Santiago-a11_2_caulini							Santiago-fat11_caulinit			
	1	2	3	4	5	6		1	2	3
TiO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,024	TiO2	0,000	0,000	0,011
SiO2	47,683	47,392	45,563	47,809	47,411	45,808	SiO2	47,986	47,735	47,748
Fe2O3	0,297	0,337	0,433	0,338	0,226	0,337	Fe2O3	0,135	0,106	0,136
Mn2O3	0,000	0,030	0,056	0,010	0,027	0,030	Mn2O3	0,000	0,000	0,017
Cr2O3	0,068	0,063	0,036	0,053	0,055	0,066	Cr2O3	0,064	0,050	0,084
Al2O3	38,234	40,612	40,446	40,621	40,269	40,248	Al2O3	40,447	40,144	40,342
BaO	0,031	0,015	0,000	0,011	0,000	0,008	BaO	0,000	0,024	0,000
NiO	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	NiO	0,000	0,003	0,027
MnO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	MnO	0,000	0,000	0,000
CaO	0,095	0,180	0,371	0,111	0,155	0,161	CaO	0,048	0,078	0,060
MgO	0,066	0,086	0,103	0,069	0,062	0,060	MgO	0,021	0,045	0,035
Cs2O	0,000	0,007	0,010	0,000	0,000	0,034	Cs2O	0,000	0,022	0,010
K2O	0,067	0,093	0,081	0,117	0,072	0,114	K2O	0,016	0,035	0,032
Na2O	0,042	0,050	0,022	0,042	0,027	0,027	Na2O	0,000	0,031	0,024
Cl	0,021	0,070	0,011	0,047	0,025	0,082	Cl	0,069	0,028	0,042
F	0,090	0,020	0,020	0,090	0,000	0,000	F	0,080	0,000	0,011
H2O	13,973	14,322	14,026	14,357	14,274	14,000	H2O	14,319	14,285	14,315
Total#	100,667	103,277	101,200	103,675	102,602	100,999	Total#	103,185	102,586	102,893
O=F	-0,038	-0,008	-0,008	-0,038	0,000	0,000	O=F	-0,034	0,000	-0,005
O=Cl	-0,005	-0,016	-0,003	-0,011	-0,006	-0,019	O=Cl	-0,016	-0,006	-0,010
Total	100,624	103,253	101,189	103,626	102,596	100,980	Total	103,135	102,580	102,879

Tabela XI. 79 - Análises químicas pontuais de Cel

Santiago-s13_2_celadonite									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TiO2	0,001	0,023	0,000	0,000	0,032	0,000	0,000	0,009	0,033
SiO2	58,920	58,532	57,530	57,820	59,233	58,792	58,658	58,948	58,615
Fe2O3	0,000	0,072	0,223	0,000	0,811	1,368	0,000	0,000	0,000
Cr2O3	0,084	0,078	0,092	0,106	0,103	0,127	0,120	0,124	0,131
Al2O3	9,778	9,677	8,734	9,011	9,831	9,302	10,063	10,341	10,017
BaO	0,041	0,026	0,000	0,032	0,018	0,029	0,001	0,026	0,016
FeO	14,460	14,222	14,413	14,555	13,059	13,306	13,904	13,651	13,995
MnO	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CaO	0,277	0,299	0,156	0,210	0,283	0,270	0,234	0,363	0,314
MgO	4,796	4,515	5,131	4,960	4,649	4,544	4,687	5,005	4,739
Cs2O	0,000	0,012	0,012	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000
K2O	8,452	8,648	9,232	8,864	8,394	8,307	8,180	8,040	8,278
Na2O	0,011	0,010	0,041	0,026	0,030	0,016	0,000	0,011	0,012
Li2O	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cl	0,017	0,002	0,013	0,010	0,022	0,009	0,013	0,036	0,000
F	0,233	0,171	0,063	0,000	0,037	0,234	0,163	0,061	0,252
H2O	4,251	4,246	4,238	4,282	4,347	4,227	4,263	4,343	4,225
Total#	101,321	100,532	99,904	99,876	100,848	100,530	100,305	100,958	100,627
O=F	-0,098	-0,072	-0,027	0,000	-0,016	-0,099	-0,069	-0,026	-0,106
O=Cl	-0,004	-0,001	-0,003	-0,002	-0,005	-0,002	-0,003	-0,008	0,000
Total	101,219	100,460	99,875	99,874	100,828	100,430	100,233	100,924	100,521

Tabela XI. 81 - Análises químicas pontuais de Ms

—	Santiago-fat11_micas	
	6	7
TiO2	2,2	0,42
SiO2	48,834	49,017
Cr2O3	0,088	0,062
Al2O3	30,417	30,255
BaO	0,099	0,126
FeO	1,21	1,244
MnO	0,057	0,05
CaO	0,179	0,161
MgO	1,917	1,793
K2O	8,26	8,493
Na2O	0,337	0,347
Cl	0,176	0,186
F	0,016	0,07
H2O	4,434	4,334
Total#	98,224	96,558
O=F	-0,007	-0,03
O=Cl	-0,04	-0,042
Total	98,178	96,487

Tabela XI. 82 - Análises químicas pontuais de Sme

—	Santiago-s13_2_sme		
	1	2	8
TiO2	0,000	0,023	0,010
SiO2	62,543	64,463	60,470
Cr2O3	0,080	0,118	0,076
Al2O3	14,856	15,399	14,828
BaO	0,000	0,000	0,030
FeO	8,518	8,041	8,655
MnO	0,014	0,000	0,000
CaO	2,092	1,949	1,938
MgO	5,890	5,725	7,205
K2O	0,168	0,156	0,244
Na2O	0,042	0,091	0,094
Cl	0,033	0,029	0,042
F	0,075	0,258	0,158
H2O	4,583	4,609	4,482
Total#	98,894	100,861	98,232
O=F	-0,032	-0,109	-0,067
O=Cl	-0,007	-0,007	-0,010
Total	98,855	100,746	98,156

ANIDRITE

Tabela XI. 83 - Análises químicas pontuais de Anh.

	Paleosolo carbonatado		
	Santiago-a16_1_b1_Anh		
	1	3	5
SO ₃	57,726	56,871	57,414
Al ₂ O ₃	0,006	0,003	0,007
BaO	0,085	0,000	0,000
CaO	41,615	40,781	41,261
CoO	0,000	0,052	0,000
CuO	0,117	0,105	0,000
FeO	0,016	0,024	0,011
MgO	0,121	0,057	0,164
PbO	0,000	0,046	0,000
SiO ₂	0,008	0,069	0,051
SrO	0,096	0,776	0,050
ThO ₂	0,000	0,000	0,202
TiO ₂	0,000	0,010	0,000
Total	99,790	98,794	99,160

BARITE

Tabela XI. 84 - Análises químicas pontuais de Brt

	Fácies Siliciclástica
	Santiago-i2_b3_barite
	2
Al ₂ O ₃	0,133
BaO	55,902
CaO	0,193
CoO	0,000
CuO	4,124
FeO	0,000
MgO	0,003
SiO ₂	0,127
SO ₃	35,601
SrO	0,048
ThO ₂	0,000
TiO ₂	0,656
Total	96,787

Tabela XI. 85 - Análises químicas pontuais de Brt

—	Santiago-a16_1_b2_barit			Santiago-a16_2_barite			
	5	6	8	1	2	3	4
Al2O3	0,025	0,035	0,087	0,003	0,023	0,034	0,000
BaO	66,041	65,875	67,596	65,321	66,487	65,862	66,008
CaO	0,536	0,050	0,102	0,037	0,031	0,103	0,063
CoO	0,000	0,012	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000
CuO	0,034	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FeO	0,037	0,064	0,000	0,000	0,000	0,022	0,077
MgO	0,041	0,000	0,002	0,000	0,000	0,024	0,001
SiO2	0,011	0,049	0,114	0,033	0,050	0,230	0,000
SO3	34,140	34,363	34,484	34,935	34,505	34,500	35,167
SrO	0,160	0,360	0,066	0,308	0,077	0,005	0,850
ThO2	0,000	0,128	0,000	0,282	0,000	0,000	0,196
TiO2	0,603	0,654	0,643	0,705	0,640	0,740	0,675
Total	101,628	101,590	103,103	101,624	101,813	101,520	103,037

MONAZITE

Tabela XI. 86 - Análises químicas pontuais de Mnz

	Fácies siliciclástica		
—	Santiago-fat11_monazite		
—	1	2	4
Al ₂ O ₃	0,000	0,004	0,246
As ₂ O ₅	0,086	0,005	0,033
CaO	0,117	0,161	0,253
Ce ₂ O ₃	29,997	30,995	28,439
Cl	0,057	0,046	0,044
Dy ₂ O ₃	0,332	0,270	0,304
Eu ₂ O ₃	0,262	0,115	0,419
F	0,330	0,382	0,390
Gd ₂ O ₃	1,041	0,394	1,416
Ho ₂ O ₃	0,487	0,081	0,652
K ₂ O	0,020	0,014	0,046
La ₂ O ₃	9,617	14,185	8,864
Lu ₂ O ₃	0,000	0,116	0,118
Nb ₂ O ₅	0,011	0,000	0,000
Nd ₂ O ₃	16,923	12,489	17,653
P ₂ O ₅	30,165	30,054	29,563
Pa ₂ O ₅	0,000	0,058	0,048
Pr ₂ O ₃	4,550	3,726	4,404
SiO ₂	0,047	0,110	0,377
Sm ₂ O ₃	5,609	5,694	5,312
SO ₃	0,031	0,022	0,035
SrO	0,037	0,000	0,012
Ta ₂ O ₅	0,000	0,037	0,051
ThO ₂	0,558	1,261	0,205
TiO ₂	0,000	0,106	0,000
Tm ₂ O ₃	0,000	0,000	0,098
UO ₃	0,000	0,043	0,020
Y ₂ O ₃	0,109	0,146	0,350
ZrO ₂	0,000	0,013	0,012
Total#	100,386	100,527	99,365
O=F	-0,139	-0,161	-0,164
O=Cl	-0,013	-0,010	-0,010
Total	100,234	100,356	99,190